



**HAL**  
open science

# Stockage thermochimique de la chaleur dans des matériaux composites pour des applications nomades

Quentin Touloumet

► **To cite this version:**

Quentin Touloumet. Stockage thermochimique de la chaleur dans des matériaux composites pour des applications nomades. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT : 2022LYO10102 . tel-04368475

**HAL Id: tel-04368475**

**<https://theses.hal.science/tel-04368475v1>**

Submitted on 1 Jan 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale N° 206  
Ecole doctorale de Chimie de Lyon

**Discipline** : Chimie

Soutenue publiquement le 21/11/2022, par :  
**Quentin Touloumet**

---

## Stockage thermochimique de la chaleur dans des matériaux composites pour des applications nomades

---

Devant le jury composé de:

**Pr Jean-Pierre Bellat**

Professeur des Universités, université de Bourgogne Franche-Comté

Rapporteur

**Pr Jerzy Zajac**

Professeur des Universités, université de Montpellier

Rapporteur et président

**Dr Jean-Luc Dubois**

Directeur scientifique, Arkema

Examineur

**Pr Frédéric Kuznik**

Professeur des Universités, INSA LYON

Examineur

**Dr Bérangère Toury-Pierre**

Maître de conférences (H.D.R.), université Lyon 1

Examinatrice

**Dr Georgeta Postole**

Maître de conférences (H.D.R.), université Lyon 1

Directrice de thèse

**Dr Aline Auroux**

Directrice de recherche émérite, CNRS

Invitée (Co-directrice)

**Dr Laurence Bois**

Chargée de recherche, CNRS

Invitée



# UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD – LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Pierre ROLLAND

## COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

## COMPOSANTES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI



## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), unité mixte de recherche (UMR) 5256 Université Claude Bernard Lyon 1 – CNRS, au sein de l'équipe Approches Thermodynamiques, Analytique et Réactionnelles Intégrées (ATARI). Je souhaite remercier Catherine Pinel, directrice de l'IRCELYON pour l'accueil au sein de l'institut pendant cette thèse. Je remercie également l'Agence Nationale de la Recherche pour le support financier (ANR, projet ANR-18-CE05-0044).

Je souhaite en premier lieu remercier Jean-Pierre Bellat, Professeur à l'université de Bourgogne Franche-Comté ainsi que Jerzy Zajac, Professeur à l'université de Montpellier d'avoir accepté de juger ce travail et d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également Jean-Luc Dubois, Directeur Scientifique d'Arkema, Frédéric Kuznik, Professeur à l'INSA de Lyon et Bérangère Toury-Pierre, Maître de conférences à l'université Lyon 1 qui m'ont fait l'honneur de faire partie de ce jury.

Je tiens également à remercier mes deux co-directrices de thèse, Georgeta Postole, Maître de conférences à l'université Lyon 1 et Aline Auroux, Directrice de recherches CNRS Émérite pour leur confiance, leur bienveillance à mon égard et leur écoute. Vos précieux conseils ainsi que les nombreux moments passés ensemble m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse. Je vous remercie chaleureusement d'avoir toujours été à mes côtés, de m'avoir soutenu et encouragé afin de surmonter les nombreuses difficultés que j'ai rencontrées durant ces trois années. Sans vous je n'en serai pas là aujourd'hui. Merci.

Je tiens à adresser mes remerciements à Laurence Bois, Chargée de recherches CNRS, pour la collaboration fructueuse, pour l'aide apportée tout au long de ces trois années ainsi que pour ses nombreux conseils. Ce fut un plaisir de travailler ensemble. Je remercie également Jean-Christophe Hornez pour les conseils apportés.

Mes remerciements vont ensuite aux services scientifiques d'IRCELYON pour le travail effectué et leur engagement durant ces trois années. Votre contribution à la caractérisation des échantillons a été précieuse et je vous remercie pour cela. Je souhaite remercier en particulier Pascale Mascunan, Nicolas Bonnet et Chantal Lorentz pour les nombreuses discussions et le temps passé à réfléchir ensemble sur mes résultats. Merci pour votre disponibilité et votre écoute, sans vous mon travail aurait été beaucoup plus difficile. Je remercie également les services techniques et administratifs d'IRCELYON pour leur bonne humeur et leur disponibilité.

Je tiens à remercier les membres de l'équipe dans laquelle j'ai travaillé et plus particulièrement Vincent Folliard. Merci pour toutes nos discussions passionnées, pour l'écoute attentive autant dans les moments difficiles que dans les moments agréables. Merci Vincent pour ta disponibilité et ton ouverture d'esprit. Je voudrais également remercier chaleureusement Lishil Silvester pour le temps qu'il a consacré à m'aider, me former ainsi que pour ses conseils avisés. Je suis sûr que l'on pourra continuer de suivre le cyclisme ensemble.

Merci également aux personnes que j'ai rencontrées et côtoyées durant ces trois années à l'institut: Mathieu, Nicolas, Corentin, Nicolas, Rémy, Diego, Carl, Léon, Thomas, Firat, Pauline, Awala, Hugo, Maite, Alberto, Ziba, Fred... Merci pour les moments passés ensemble, et pour ces trois années très agréables dans l'institut.

Je souhaite avoir une pensée pour Frank Schaper, Professeur agrégé à l'Université de Montréal. Le temps passé à travailler avec lui durant mon stage de Master m'a donné envie de continuer dans la recherche. Mon expérience au sein de son laboratoire a été révélatrice donc merci encore.

Je tiens à remercier également mes plus proches amis. Votre soutien sans failles ainsi que nos très nombreuses discussions m'ont beaucoup aidé durant ces trois années. Alors Romain, Baptiste, Paul, Clement, Louise, Maxime, Alexandre, Florian, Joris, Owen, Momo, merci pour tout.

J'adresse aussi tous mes remerciements à ma famille : Mélodie, Bastien, Léane, Michelle, Frédérique, Yvette, Thierry, Séverine pour avoir été présents pendant ces trois années.

Enfin, mes plus grands remerciements sont adressés à mes parents, Karine et Olivier. Votre soutien inconditionnel durant toutes ces années, votre engagement et votre amour m'ont permis de croire en moi et d'aller au bout de ces trois années. Sans vous, rien n'aurait été possible. Je vous aime.





# SOMMAIRE

<b>Remerciements</b>	5
<b>Sommaire</b>	8
<b>Liste des abréviations</b>	10
<b>Diffusion scientifique - communications</b>	12
<b>Diffusion scientifique – formations et encadrement</b>	14
<b>Introduction générale</b>	15
<b>Projet de recherche et objectifs</b>	18
<b>Chapitre I : État de l’art et objectifs</b>	21
<b>I. Stockage de l’énergie thermique</b>	22
1. Stockage par chaleur sensible	22
2. Stockage par chaleur latente	23
3. Stockage thermochimique de la chaleur	25
<b>II. Comparaison des différents types de stockage thermique de l’énergie</b>	26
<b>III. Les systèmes de stockage thermochimique de la chaleur</b>	27
1. Systèmes de stockage ouverts	27
2. Systèmes de stockage fermés	30
3. Avantages et inconvénients des systèmes ouverts et fermés	31
<b>IV. Matériaux utilisés pour le stockage thermochimique de la chaleur</b>	32
1. Stockage thermochimique de la chaleur par adsorption	33
1. Zéolithes et matériaux zéolithiques	33
2. Gels de silices amorphes et silices mésoporeuses ordonnées	36
3. Alumine activée	37
4. Metal-Organic Framework (MOF)	37
2. Stockage thermochimique de la chaleur par réaction chimique et absorption	40
3. Matériaux composites	41
1. Matrice hôte : charbons actifs	42
2. Matrice hôte : zéolithes	43
3. Matrice hôte : gel de silice	44
4. Matrice hôte : silices mésoporeuses ordonnées	44
5. Matrice hôte : MOF	45
<b>Chapitre II : Partie expérimentale</b>	51
<b>I. Liste des échantillons et méthodes de synthèse</b>	52
<b>II. Caractérisation des matériaux</b>	55
1. Analyse de la porosité	56
2. Diffraction des rayons X (DRX)	56
3. Analyse chimique	57
4. Isotherme d’adsorption/désorption d’eau	57

5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
6. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	58
7. Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage	58
<b>Chapitre III : Étude de la sorption d'eau et de stockage de chaleur dans des matériaux fumarate d'aluminium MOF imprégnés par du CaCl<sub>2</sub></b>	64
Résumé	65
Publication I : Water sorption and heat storage in CaCl <sub>2</sub> impregnated aluminium fumarate MOFs	66
Supplementary information	80
Conclusion	86
<b>Chapitre IV : Structure hiérarchisée de la matrice hôte fumarate d'aluminium / alumine : Conception et application aux composites matrice hôte - CaCl<sub>2</sub> pour le stockage thermochimique de la chaleur</b>	87
Résumé	88
Publication II : Hierarchical aluminium fumarate metal-organic framework – alumina host matrix : Design and application to CaCl <sub>2</sub> composites for thermochemical heat storage	89
Supplementary information	103
Conclusion	115
<b>Chapitre V : Étude expérimentale de l'impact de la mise en forme de la zéolithe et du dépôt de sel sur les caractéristiques et les performances des systèmes de stockage thermochimique de la chaleur de matériaux composites</b>	116
Résumé	117
Publication III : Investigation of the impact of zeolite shaping and salt deposition on the characteristics and performance of composite thermochemical heat storage systems	118
Supplementary information	151
Conclusion	173
<b>Chapitre VI : Autres matériaux impliqués dans le projet ANR STOCK-CAR</b>	174
<b>I. Matériaux à base de zéolithes mises en forme</b>	175
1. Formation et caractérisation des matériaux	175
2. Résultats et discussion	176
<b>III. Matériaux composites silice/PEG@CaCl<sub>2</sub></b>	177
1. Formation et caractérisation des matériaux	177
2. Résultats et discussion	179
<b>Conclusions générales et perspectives</b>	180
<b>Résumés</b>	187

## Listes des abréviations

AEI : Aluminophosphate eighteen  
AF : Aluminium Fumarate  
AFI : Aluminophosphate five  
AF/Al : Aluminum Fumarate – Alumina  
Al : Alumina  
AlPO : Aluminophosphate  
ANR : Agence Nationale de la Recherche  
ATG : Analyse Thermogravimétrique  
BDC : 1,4-benzenedicarboxylate  
BET : Brunauer-Emmett-Teller  
BJH : Barrett, Joyner et Halenda  
BTC : benzene-1,3,5-tricarboxylate  
CHA : Chabazite  
CBU : Composite Building Unit  
CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique  
COP21 : 21<sup>ème</sup> Conférence des Parties  
CSPM : Composite Salt-Porous Matrix  
DFT : Density Functional Theory  
DRX : Diffraction des Rayons X  
DMF : N,N-Dimethylformamide  
DSC : Differential Scanning Calorimetry  
 $E_d^{app}$  : Énergie d'activation apparente de la déshydratation  
EDX : Energy-Dispersive X-ray  
FAU : Faujasite  
GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat  
ICP-OES : Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopie  
IRCELYON : Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de LYON  
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry  
LMI : Laboratoire Multimatériaux et Interfaces  
LOCIE : Laboratoire procédés énergie bâtiment  
LTA : Linde Type A  
MAS : Magic Angle Spinning  
MCM-41 : Mobil Composition of Matter n°41  
MCP : Matériaux à Changement de Phase  
MEB : Microscope Électronique à Balayage  
MIL : Matériaux de l'Institut Lavoisier  
MOF : Metal-Organic Framework  
ONU : Organisation des Nations Unis  
PBU : Primary Building Unit  
PEG : Polyéthylène glycol  
PEO : Poly(ethylene oxide)  
PSD : Pore Size Distribution  
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire  
SAPO : Silico-aluminophosphate  
SBA : Santa Barbara Amorphous-15  
SBU : Secondary Building Unit  
TES : Thermal Energy Storage  
TCHS : Thermochemical Heat Storage  
LMCPA : Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés

wt% : Weight %

$\Delta H_{\text{dehydration}}$  : Enthalpie de déshydratation

%HR : % d'humidité relative

## Diffusion scientifique – communications

### Publications :

1) *Water sorption and heat storage capacity in CaCl<sub>2</sub> impregnated aluminium fumarate MOFs*, Quentin Touloumet, Lishil Silvester, Laurence Bois, Georgeta Postole, Aline Auroux, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 231 (2021) 111332. DOI : 10.1016/j.solmat.2021.111332.

2) *Hierarchical aluminium fumarate metal-organic framework – alumina host matrix: Design and application to CaCl<sub>2</sub> composites for thermochemical heat storage*, Quentin Touloumet, Georgeta Postole, Lishil Silvester, Laurence Bois, Aline Auroux, *Journal of Energy Storage*, 50 (2022) 104702. DOI : 10.1016/j.est.2022.104702.

3) *Investigation of the impact of zeolite shaping and salt deposition on the characteristics and performance of composite thermochemical heat storage systems*, Quentin Touloumet, Laurence Massin, Chantal Lorentz, Georgeta Postole, Aline Auroux, publication acceptée à *Journal of materials chemistry A*. DOI : 10.1039/D2TA07615B.

4) *Calorimetry Techniques*, Lishil Silvester, Quentin Touloumet, Aline Auroux, *Springer Handbook of Advances Catalyst Characterization*, M.A. Bañares and I E. Wachs, en cours d'édition.

5) *Influence of silica functionalization on water sorption and thermochemical heat storage of mesoporous SBA-15/CaCl<sub>2</sub> composites*, Lishil Silvester, Quentin Touloumet, Aiman Kamaruddin, Fernand Chassagneux, Georgeta Postole, Aline Auroux, Laurence Bois, *ACS Applied Energy Materials*, 4, 6, (2021) 5944-5956. DOI : 10.1021/acsaem.1c00786.

6) *Characterization of CaCl<sub>2</sub>-based composite sorbents synthesized by sol-gel method for thermal energy storage*, Elise Bérut, Laurence Bois, Quentin Touloumet, Jonathan Outin, Michel Ondarts, Georgeta Postole, Aline Auroux, en cours de rédaction.

7) *Impact of the host matrix pore size in the silica – CaCl<sub>2</sub> composites for thermochemical heat storage application*, Quentin Touloumet, Lishil Silvester, Georgeta Postole, Laurence Bois, Aline Auroux, en cours de rédaction.

### Communications orales :

1) *Stockage de chaleur dans des composites stables : étude de l'imprégnation du fumarate d'aluminium par CaCl<sub>2</sub>*, Quentin Touloumet, Lishil Silvester, Laurence Bois, Georgeta Postole, Aline Auroux, 9<sup>ème</sup> journées de l'Association Française de l'Adsorption, École des Ponts ParisTech et IFSTTAR, Marne la-Vallée, 30-31 janvier 2020.

2) *Capacité de sorption d'eau de matériaux composites (MOF-CaCl<sub>2</sub>) pour le stockage thermochimique de la chaleur*, Quentin Touloumet, Lishil Silvester, Laurence Bois, Georgeta Postole, Aline Auroux, Journée webinaire de la section Rhône-Alpes de la SCF (distanciel), 27 janvier 2021.

3) *Thermochemical energy storage in composite materials: MOFs impregnated by hygroscopic salts*, Quentin Touloumet, Lishil Silvester, Laurence Bois, Georgeta Postole, Aline Auroux. XLII National Conference on Calorimetry, Thermal Analysis and Applied Thermodynamics, Udine, Italie (distanciel), 27-28 Janvier 2021.

4) *Thermochemical heat storage in innovative and efficient porous materials*, Quentin Touloumet, Lishil Silvester, Laurence Bois, Georgeta Postole, Aline Auroux, 51<sup>èmes</sup> Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Aix-Marseille Université, Marseille (distanciel), 21-24 juin 2021.

5) *A performing system to store waste heat: composites of MOFs and CaCl<sub>2</sub>*, Quentin Touloumet, Lishil Silvester, Laurence Bois, Georgeta Postole, Aline Auroux, 16<sup>th</sup> SDEWES conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, Dubrovnik, Croatie (distanciel), 10-15 octobre 2021.

6) *Influence of hygroscopic salt incorporation in nanoporous materials thermochemical heat storage application*, Quentin Touloumet, Lishil Silvester, Laurence Bois, Georgeta Postole, Aline Auroux, 5<sup>th</sup> International Conference on Applied Surface Science, Palma, Majorque, Espagne, 25-28 avril 2022.

7) *Influence of matrix porosity on the heat storage capacity of MOFs based materials-hygroscopic salt composites*, Quentin Touloumet, Laurence Bois, Lishil Silvester, Georgeta Postole, Aline Auroux, Conférence internationale Matériaux, Lille, 24-28 octobre 2022.

#### Communications par affiche :

1) *Nanoporous material – hygroscopic salt composites for thermochemical heat storage*, Quentin Touloumet, Lishil Silvester, Laurence Bois, Georgeta Postole, Aline Auroux, 15<sup>th</sup> International conference on materials chemistry (MC15), Royaume-Uni (distanciel).

2) *Influence of matrix on the heat storage capacity of MOFs based materials-hygroscopic salt composites*, Quentin Touloumet, Lishil Silvester, Laurence Bois, Georgeta Postole, Aline Auroux, EuCheMS 2022, Lisbonne, Portugal, 28 août au 1<sup>er</sup> septembre 2022.

## **Diffusion scientifique – formations et encadrement**

### Formations :

Durant ce travail de thèse, j'ai été membre du comité d'organisation de l'école d'été de calorimétrie intitulée « Summer School and Workshop in Calorimetry and Thermal Analysis 2022 », organisée à Lyon du 19 au 24 juin 2022. Durant cette école, j'ai donné un cours intitulé « Thermal Energy Storage ».

Je suis aussi intervenu durant plusieurs formations CNRS Entreprises « Analyse thermique par ATD, DSC, ATG et couplages avec MS et IR » organisées à l'IRCELYON au cours desquelles j'ai présenté les différents appareils d'analyse thermique à des participants académiques et industriels.

### Encadrement :

J'ai participé à l'encadrement de deux stagiaires : Marianne Sion (dernière année d'école ingénieur de l'Institut National des Sciences Appliquées Centre Val de Loire, parcours Maîtrise du Risque Industriel option Risque et Environnement) et Adrien Delgado (2<sup>ème</sup> année DUT Génie Chimique, option Génie des Procédés, IUT Lyon 1).

### Membre actif d'une société savante :

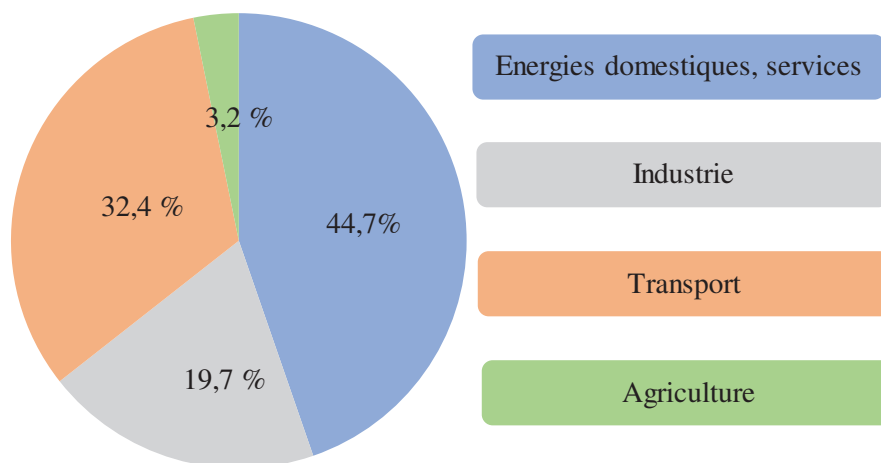
Je fais partie du bureau du réseau jeunes de la section Rhône-Alpes de la société chimique de France (SCF) depuis 2020, avec le rôle de trésorier.

## **Introduction générale**



La limitation du réchauffement climatique est un enjeu majeur du XXIème siècle. La croissance démographique (la population mondiale devrait passer de 7,9 milliards de personnes en 2022 à plus de 9,7 milliards de personnes en 2050 selon l'ONU) ainsi que l'amélioration du niveau de vie engendrent une augmentation croissante de la demande énergétique mondiale [1,2]. Le charbon, le pétrole, le gaz naturel ainsi que l'uranium représentent les principales sources d'énergie dans le monde [3]. Ces sources d'énergie sont limitées et l'utilisation de charbon, de pétrole et de gaz naturel engendre la libération de gaz à effet de serre qui contribue au réchauffement climatique [4,5]. Dans ce contexte, 196 parties ont signé l'accord de Paris lors de la COP21 en 2015, s'engageant sur des stratégies de développement à long terme à faible émission de gaz à effet de serre afin de limiter le réchauffement climatique à un niveau inférieur à 2 °C d'ici au milieu du siècle par rapport au niveau préindustriel [6]. Une évolution vers une réduction importante de notre consommation d'énergies fossiles ainsi que l'utilisation de sources d'énergie alternatives, renouvelables, disponibles et économiquement viables est un enjeu majeur de ce siècle.

La répartition de la consommation énergétique par secteur en France en 2019 est présentée sur la figure 1 [7]. En particulier le secteur des transports représente la deuxième source de consommation énergétique avec 32,4 %.



**Figure 1** : répartition de la consommation énergétique dans l'Union Européenne en 2019.

En 2019, le secteur des transports représente en France 33 % des émissions de gaz à effet de serre, émissions en grande majorité dues au transport routier (marchandises et personnes), secteur largement dominé par des produits pétroliers (90,7 %). La Stratégie Nationale Bas Carbone (SNBC) vise à une réduction des émissions de gaz à effet de serre de 28 % en 2030 par rapport à 2015 [8]. Les stratégies mises en place sont basées principalement sur une maîtrise de la demande (télétravail, covoiturage), une favorisation des modes de transports moins émetteurs (bicyclette, transports en commun), une décarbonation de l'énergie consommée et l'amélioration de la performance énergétique des véhicules. Actuellement, entre 35 et 40 % seulement du contenu énergétique du carburant des moteurs thermiques automobiles (diesel ou essence) est converti en énergie mécanique [9]. De ce fait, 60 à 65 % de l'énergie du carburant est libérée sous forme de chaleur principalement dans le système d'échappement et le système de refroidissement du moteur. Les températures enregistrées dans ces systèmes sont variables,

de 80 à 100 °C pour le système de refroidissement du moteur et de 200 jusqu'à 700 °C pour le système d'échappement [10].

De plus, bien que les moteurs électriques aient des rendements supérieurs aux moteurs thermiques, 10 à 20 % de l'énergie fournie par le moteur est libérée sous forme de chaleur. De plus, 14 à 18 % de la capacité énergétique des batteries est consommée par les systèmes de chauffage et/ou de climatisation réduisant significativement l'énergie disponible [11]. Malgré un système de refroidissement nécessaire afin de limiter la détérioration des composants due aux fortes températures du moteur, des points chauds pouvant aller jusqu'à 120 °C ont été enregistrés [12-14]. Une valorisation de cette énergie perdue sous forme de chaleur pourrait permettre de réduire la consommation d'énergies non renouvelables (pétrole, gaz, uranium) et de limiter les émissions de gaz à effet de serre. Dans cette optique, le développement et l'intégration de systèmes de stockage de l'énergie thermique afin de diminuer l'impact environnemental du secteur des transports sont nécessaires et des recherches doivent être menées afin de trouver des systèmes de stockage fiables de toute cette énergie perdue. De nombreuses recherches actuelles sont menées sur le développement de systèmes de stockage thermique de l'énergie (en anglais thermal energy storage, TES) [15]. Ces systèmes de stockage permettent d'accumuler de l'énergie thermique (sous forme de chaleur ou de froid) et de la réutiliser pour des applications d'intérêt, comme le chauffage.

## **Projet de recherche et objectifs**

Ce travail de thèse s’inscrit dans un projet de recherche financé par l’Agence Nationale de la Recherche (ANR) s’intitulant « stockage de la chaleur dans des composites stables pour le chauffage de l’habitacle de véhicules – STOCK-CAR ». Ce projet est une collaboration entre plusieurs laboratoires de recherches français, l’Institut de Recherches sur la Catalyse et l’Environnement de Lyon (IRCELYON) à Villeurbanne, le Laboratoire Multimatériaux et Interfaces (LMI) à Villeurbanne, le Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) à Valenciennes, le Laboratoire procédés énergie bâtiment (LOCIE) situé au Bourget-du-Lac ainsi qu’un partenaire privé RENAULT-TRUCKS à Vénissieux. Ce projet est coordonné par Dr. Aline Auroux (IRCELYON) et porte sur le développement de matériaux stables pour le stockage thermique de la chaleur et son utilisation comme énergie verte pour le chauffage de l’habitacle d’une cabine de camion. Cette technologie vise à remplacer les moteurs auxiliaires utilisant l’énergie du carburant (ou du moteur électrique) pour le chauffage de la cabine pendant les périodes d’immobilisation du camion.

Le principal objectif de ce projet de recherche est de développer un moyen fiable de chauffage et de maintien d’une température acceptable à l’intérieur d’une cabine de camion lorsque le moteur est éteint pour un volume compris entre 4 et 10 m<sup>3</sup>. Par le développement de nouveaux matériaux de stockage thermique le but est de remplacer l’unité de chauffage auxiliaire. Cette unité utilise du carburant pour réguler la température lorsque le moteur est éteint, source de pollution et de gaz à effet de serre dans le cas de moteur thermique. La consommation moyenne de carburant pour la régulation de la température de la cabine d’un camion varie entre 0,5 et 0,6 L h<sup>-1</sup> (source Renault-Trucks). En gardant la réglementation actuelle sur les immatriculations et le carburant, les camions représenteront 40 % de la demande croissante de pétrole et 15 % des augmentations de production de CO<sub>2</sub> en 2050. Dans le cas du moteur électrique, l’utilisation d’une technologie de stockage et de libération de chaleur permettra d’économiser la batterie et donc de limiter les phases de charge de la batterie.

La répartition des tâches dans le consortium ANR STOCK-CAR est présentée dans le tableau 1 ci-dessous. Les tâches en gras correspondent à mon travail dans ce projet.

**Tableau 1** : répartition des tâches entre les partenaires du projet.

Partenaire	Tâches
IRCELYON	- recherche et sélection des matériaux - <b>caractérisation des matériaux</b> - <b>étude des capacités d’adsorption d’eau et de stockage de chaleur, de la stabilité et du cyclage des matériaux</b>
LMI	- recherche et sélection des matériaux - synthèse et caractérisation des matériaux (oxydes poreux, MOF, composites matrice poreuse – sel hygroscopique)
LMCPA	- synthèse et caractérisation des matériaux mis en forme (hydroxyapatites, zéolithes mises en forme)
LOCIE	- modélisation et simulation du comportement et des performances des matériaux dans un réacteur à plus grande échelle - étude expérimentale des capacités de stockage des matériaux dans un réacteur

Le cahier des charges pour le développement de la solution de remplacement du système de chauffage auxiliaire de cabines de camion est le suivant :

*Conditions d'utilisations :*

- Températures : hydratation à l'ambiante, déshydratation jusqu'à 400 °C
- Pression : atmosphérique
- Taux d'humidité : minimum 30 % d'humidité relative

*Propriétés et caractéristiques du matériau de stockage :*

- Non toxique
- Compatible avec la vapeur d'eau
- Peu cher (en dessous de 100 €/kWh)
- Disponible à grande échelle

*Performances à atteindre :*

- Entre 10 et 20 kWh (36000 à 72000 kJ) pour chauffer une cabine de 4 à 10 m<sup>3</sup>, pour des temps de pause de 10/24h (correspondant à une masse de matériau de stockage de 50 à 100 kg maximum)

Afin de rendre le secteur des transports plus durable, la gestion de l'énergie thermique perdue des véhicules est d'une importance particulière. Pour cela, le stockage de la chaleur par voie thermochimique est envisagé. Cette technologie permet le stockage de la chaleur perdue sans causer de pollution et avec une perte négligeable. L'objectif de ce travail porte sur l'étude des propriétés de stockage d'énergie sous forme de chaleur de nouveaux matériaux afin d'améliorer les performances de stockage. Une caractérisation structurale et texturale des matériaux sélectionnés a été réalisée afin d'étudier les paramètres physico-chimiques influençant les capacités de stockage en eau et chaleur. Une étude des propriétés d'adsorption et de désorption d'eau a été réalisée. Également, les propriétés intéressantes pour l'application de ces matériaux comme la cinétique de sorption/désorption de l'eau ainsi que la stabilité et la cyclabilité ont été étudiées.

Ce manuscrit est divisé en 3 grandes parties. Dans la première partie, une étude bibliographique présentera l'état de l'art sur le stockage thermique de l'énergie, suivie d'une deuxième partie où les matériaux étudiés, les méthodes de synthèse et de caractérisation utilisés dans ce travail de thèse seront présentés. Les trois premiers chapitres de la troisième partie contiennent les résultats obtenus présentés sous la forme d'articles (publiés ou soumis), suivie d'une étude de matériaux en cours, pas encore soumis à publication. Le premier article présente l'effet de l'incorporation d'un sel hygroscopique (CaCl<sub>2</sub>) dans une matrice poreuse (fumarate d'aluminium) sur les propriétés physico-chimiques et les capacités de stockage en eau et chaleur. Dans le deuxième article, une étude comparative de l'impact des propriétés de la matrice hôte sur les capacités de stockage a été réalisée. Deux matrices poreuses ont été utilisées, un hybride fumarate d'aluminium / alumine et l'alumine seule, imprégnées par du CaCl<sub>2</sub>. Le troisième article porte sur l'étude de matériaux à base de zéolithes. Les zéolithes 13X sous forme de billes et sous forme de poudre ainsi que la zéolithe LiX sous forme de billes ont été imprégnées par 3 sels hygroscopiques : CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> et LiCl. L'effet de la mise en forme de la matrice poreuse et du sel hygroscopique sur les propriétés des composites zéolithes - sel a été étudié. Ces trois articles sont suivis de l'étude de matériaux basés sur des zéolithes mises sous forme cylindrique ainsi que de composites formés par l'encapsulation de CaCl<sub>2</sub> par une matrice silice/PEG.

Enfin, les résultats essentiels de ce travail ainsi que les perspectives envisagées seront présentés dans la quatrième partie.

**Chapitre I**  
**Étude bibliographique : état de l'art**

## I. Stockage thermique de l'énergie

Le stockage thermique de l'énergie est une technologie qui permet de stocker de l'énergie thermique pendant des temps variables. Les principales sources d'énergie thermique sont l'énergie solaire, l'énergie géothermique, les centrales à énergies fossiles, les centrales nucléaires ainsi que toute autre source de chaleur perdue (procédés industriels, moteurs, etc.) [16]. Les systèmes de TES offrent des avantages à la fois environnementaux et économiques. Ces systèmes, principalement utilisés pour le chauffage et le refroidissement des bâtiments ainsi que pour des procédés industriels, permettent une valorisation de l'énergie thermique perdue par des processus de stockage/libération de la chaleur.

Les systèmes de TES peuvent se classer en trois catégories selon le type de matériaux et les conditions utilisées : (1) le stockage par chaleur sensible, (2) par chaleur latente et (3) le stockage thermochimique de la chaleur (figure 2). Carrillo et al. [15] résumant les principales propriétés d'intérêt des matériaux utilisés pour le TES : la densité de stockage d'énergie, la stabilité thermique, la température d'utilisation, la conductivité thermique, la cinétique de stockage/libération de chaleur ainsi que le coût du système.

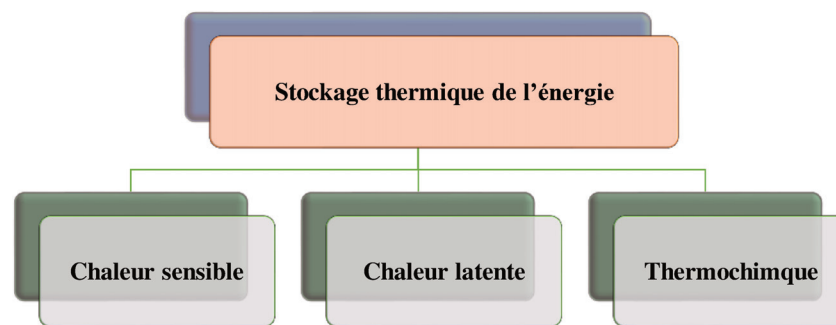


Figure 2 : mécanismes de stockage thermique de l'énergie

### I.1. Stockage par chaleur sensible

Les systèmes de stockage par chaleur sensible sont basés sur les propriétés calorifiques d'un corps. Ils consistent en l'évolution de l'enthalpie d'un matériau durant une plage de température. L'énergie thermique stockée par chaleur sensible est exprimée par l'équation 1 :

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} m C_p dT \quad (1)$$

Où  $m$  est la masse du corps,  $C_p$  la capacité calorifique (appelée également chaleur spécifique) et  $dT$  l'évolution de température entre  $T_i$  et  $T_f$  durant la phase de charge. La quantité de chaleur stockée est donc proportionnelle au volume et à la densité du matériau utilisé ainsi qu'à la capacité calorifique et à la variation de température. Durant cette variation de température, le stockage par chaleur sensible d'un corps n'implique pas de changement de phase, contrairement au stockage par chaleur latente. Les principaux matériaux utilisés ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques sont présentés dans le tableau 2.

L'eau possède une grande capacité calorifique, est non toxique, peu chère et disponible facilement et peut être utilisée sous forme solide, liquide ou de vapeur. Elle représente le meilleur matériau pour le

stockage thermique de l'énergie par chaleur sensible. Ce type de stockage présente de nombreux avantages comme le coût, la disponibilité des matériaux ainsi qu'une mise en œuvre de systèmes simples. Cependant, ces systèmes nécessitent de grands volumes et possèdent une faible densité de stockage d'énergie.

**Tableau 2 :** caractéristiques des matériaux utilisés pour le stockage par chaleur sensible.

Matériau	Capacité calorifique (kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Densité (kg m <sup>-3</sup> )	Conductivité thermique (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Référence
Eau <sup>a</sup>	4,2	1000	0,609	[17,18]
<i>Huiles :</i>				
Therminol <sup>®</sup> VP-1 <sup>b</sup>	2,075	904	0,11	[19]
Xoeltherm 600 <sup>b</sup>	2,643	736	0,13	[19]
Huiles de moteur <sup>a</sup>	1,880	888	0,152	[20]
<i>Sels fondus :</i>				
NaNO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	1,100	2261	0,5	[21]
KOH <sup>a</sup>	1,340	2040	0,5	[21]
NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> -NaNO <sub>2</sub> (7-53-40) <sup>b</sup>	1,56	1928	0,435	[22]
<i>Métaux liquides :</i>				
Na <sup>b</sup>	1,34	901	81,2	[23]
Eutectique Pb-Bi <sup>b</sup>	2,09	10456	10,5	[23]
Briques <sup>a</sup>	0,840	1800	0,5	[24]
Roche <sup>a</sup>	0,96	2560	0,48	[25]
Béton	0,879	2400	1,28	[18]
Granite <sup>a</sup>	0,892	2750	2,90	[18]

<sup>a</sup> à 20 °C. <sup>b</sup> à 210 °C.

## I.2. Stockage par chaleur latente

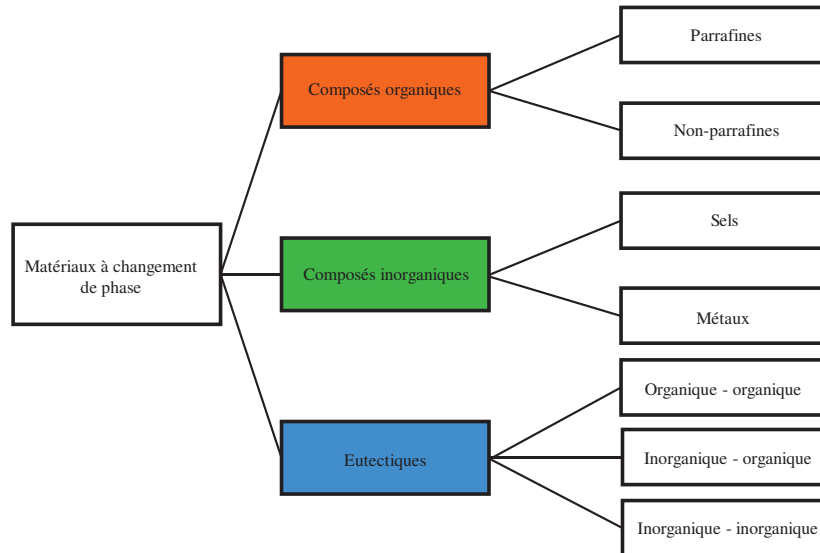
Le stockage par chaleur latente consiste en stockage ou libération de chaleur lorsque le matériau subit un changement de phase (généralement de l'état solide à l'état liquide et vice-versa). Les matériaux utilisés pour le stockage par chaleur latente sont appelés « matériaux à changement de phase » (MCP). Contrairement au stockage par chaleur sensible, les MCPs stockent ou libèrent de la chaleur dans une faible gamme de température.

La capacité de stockage de chaleur d'un système de stockage par chaleur latente est donnée par l'équation 2 :

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} m C_p dT + mL + \int_{T_m}^{T_f} m C_p dT \quad (2)$$



Où  $T_i$  correspond à la température initiale (K),  $T_m$  à la température de fusion du matériau (K),  $T_f$  est la température finale (K),  $C_p$  représente la capacité calorifique du matériau ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $dT$  représente la différence de température,  $m$  est la masse (kg) et  $L$  représente la chaleur latente ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ). Les principaux matériaux utilisés dans les systèmes de stockage de l'énergie thermique par chaleur latente ont été classés par Sarbu et al [26] (figure 3).



**Figure 3** : classification des matériaux à changement de phase par Sarbu et al [26].

De nombreux **matériaux organiques** possèdent une température de changement de phase solide-liquide dans ou proche de la plage du confort thermique (18-30 °C). Ils sont faiblement toxiques et corrosifs, disponibles et peuvent fondre et se solidifier plusieurs fois [27]. Les paraffines sont des hydrocarbures saturés de formule  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  possédant un point de fusion entre -12 et 71 °C avec une chaleur latente variant de 207 à 257  $\text{kJ kg}^{-1}$  [28]. De nombreux autres types de composés organiques ont été utilisés pour le stockage par chaleur latente : des acides gras, des esters, des alcools ainsi que des polyéthylènes glycols. Les acides gras, qui présentent des propriétés similaires aux paraffines, peuvent être une alternative moins coûteuse et issue de sources renouvelables (huile de coco). Néanmoins ces matériaux possèdent une faible conductivité thermique dans leur état solide ainsi qu'une évolution importante du volume lors d'un changement de phase, pouvant aller jusqu'à 10 % [27].

Les **composés inorganiques** utilisés comme MCP dans des systèmes de stockage par chaleur latente sont des sels hydratés (nitrates, carbonates, chlorures) ainsi que des métaux. Ces composés présentent de grandes conductivités thermiques, pouvant varier de 0,490 à 1,225  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  pour les sels et jusqu'à 387,6  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  pour le cuivre [26]. Les sels hydratés, comme  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , présentent une faible température de changement de phase (29-117 °C) avec une chaleur latente variant de 90 à 296  $\text{kJ kg}^{-1}$  [27]. Une température de fusion plus élevée des sels de nitrates ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) et de chlorures ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) permet aux systèmes de stockage une utilisation sur une plus large gamme de température (200-600 °C) [27]. Cependant, la forte corrosivité des sels limite leur utilisation. Le cuivre, le zinc, l'aluminium et leurs alliages sont les métaux principalement utilisés en tant que MCP. Ces métaux présentent l'avantage d'avoir une grande capacité de stockage par unité de volume (jusqu'à 2098  $\text{MJ m}^{-3}$ ) ainsi qu'une grande conductivité thermique. La difficulté de mise en œuvre de systèmes de stockage utilisant des métaux limite leurs potentiels d'utilisation [29].

Les **matériaux eutectiques** consistent en un mélange de composés fondant et se solidifiant de façon congruente pour former un mélange de cristaux pendant la cristallisation. L'utilisation d'eutectiques permet de modifier les propriétés des composants selon les exigences du système et de l'application, ce

qui en fait des matériaux prometteurs. Un mélange 45 : 55 de  $\text{CaCl}_2,6\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{CaBr}_2,6\text{H}_2\text{O}$  permet par exemple de réduire la température de fusion des deux composés [30]. Raud et al. [31] rapportent la possibilité de prédire les propriétés des eutectiques, bien que ces prédictions restent difficiles pour la chaleur latente et la conductivité thermique. Les matériaux formant un eutectique fondent simultanément et sans ségrégation ce qui limite la possibilité des composants de se séparer. Les eutectiques possèdent en outre de fortes conductivités thermiques, cependant, leur chaleur latente reste inférieure à celles des composés organiques et inorganiques pris individuellement.

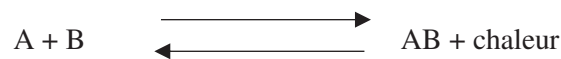
### I.3. Stockage thermochimique de la chaleur

#### Terminologie :

L'utilisation des termes « stockage thermochimique », « stockage par sorption », « stockage chimique » ainsi que leur signification peuvent différer selon les études et les auteurs ; il est donc difficile de définir strictement ces termes. N'Tsoukpoe et al. [32] présentent un aperçu de ces terminologies utilisées dans le domaine du stockage de l'énergie thermique. Le terme « sorption » couvre l'adsorption et l'absorption et représente un phénomène de fixation d'un gaz (sorbant) par un liquide ou un solide (sorbant). Plus précisément « adsorption » représente un phénomène de fixation en surface d'un solide. La pénétration d'un gaz dans un liquide est appelée « absorption ». L'absorption et l'adsorption physique, appelée physisorption, implique une interaction physique principalement de type van der Waals et est caractérisée par un équilibre divariant. Une modification de la structure de matériaux de stockage par formation de liaison chimique correspond à un phénomène de stockage par réaction chimique.

#### Principe

Le stockage thermochimique de la chaleur utilise un phénomène physico-chimique réversible pour stocker de l'énergie comme présenté ci-dessous :



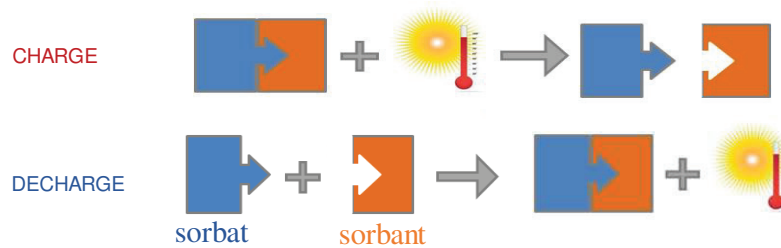
Lorsque A et B sont mis en contact dans le système de stockage, le composé AB est formé via une réaction exothermique (phase de décharge, sens gauche vers droite). Sous l'influence d'énergie thermique, le composé AB est redissocié en deux composants A et B via une réaction endothermique (phase de charge, sens droite vers gauche).

Les systèmes de stockage thermochimique de la chaleur impliquent quatre types de réactions réversibles, dépendant des conditions d'utilisation et de l'application de ces systèmes : (i) gaz/gaz (ii) liquide/gaz (iii) liquide/liquide et (iv) solide/gaz [33]. Les systèmes impliquant une réaction réversible solide/gaz connaissent un intérêt particulier. Ils possèdent l'avantage de pouvoir être utilisés dans une grande gamme de température (de la température ambiante jusqu'à plus de 1000 °C) et d'être plus faciles à mettre en œuvre industriellement. Le choix du couple solide/gaz (appelé sorbant/sorbant) approprié est d'une importance particulière. L'eau, le méthanol, le dioxygène, l'ammoniac, le dioxyde de carbone et l'hydrogène [34,35] représentent les principaux sorbats étudiés pour le stockage thermochimique de la chaleur. L'utilisation de l'eau présente de nombreux avantages :

- Facilement disponible
- Peu coûteuse
- Possibilité de relargage et de prélèvement directement dans l'environnement
- Pas de toxicité
- Compatibilité avec une grande majorité de sorbants
- Utilisable en système ouvert

- Stockage non dangereux

La Figure 4 représente schématiquement un système de stockage thermochimique de la chaleur par sorption impliquant un couple de composants sorbant/sorbat (eau) :



**Figure 4 :** phénomène de charge / décharge par un couple sorbat/sorbant.

Les molécules d'eau se sorbent durant la phase de décharge, libérant de la chaleur. Lors de la phase de charge, la chaleur est stockée dans les matériaux, relargant l'eau préalablement sorbée. Dans un contexte de développement de matériaux plus respectueux de l'environnement, les systèmes de stockage thermochimique de la chaleur étudiés et rapportés utilisent principalement l'eau comme sorbat. Les différents systèmes mis en jeu ainsi que les matériaux utilisés impliquant l'eau comme sorbat sont présentés ci-dessous.

## II Comparaison des types de stockage thermique de l'énergie

De nombreux travaux traitent d'une comparaison des trois voies de stockage thermique de la chaleur. Les principales caractéristiques de ces systèmes sont présentées dans le tableau 3 [36,37]. Le choix du système de stockage peut varier en fonction de l'application visée. Les principaux paramètres à prendre en compte sont résumés ci-dessous :

- Les conditions d'applications du système (durée et température de stockage et de décharge)
- La taille du système et sa possibilité à être mis en place
- La capacité de stockage énergétique
- La compatibilité des matériaux avec l'application
- Le coût du système et le retour sur investissement

Le choix du matériau de stockage dépend fortement des conditions d'utilisation du système (température de charge, décharge), de la demande en énergie, du nombre de cycles de charge et de décharge, de la durée d'application du système, de la compatibilité avec les infrastructures et de la faisabilité financière.

Les systèmes de stockage thermochimique de la chaleur impliquant un couple solide-eau sont les plus prometteurs au regard de l'application visée. Ils présentent des avantages cruciaux tels qu'une grande capacité de stockage d'eau et de chaleur, la possibilité de stockage des réactifs à température ambiante sans décharge de la chaleur emmagasinée, une faible variation de volume entre la charge et la décharge ainsi que l'utilisation d'eau comme sorbat.

**Tableau 3** : comparaison des différents types de stockage thermique de l'énergie.

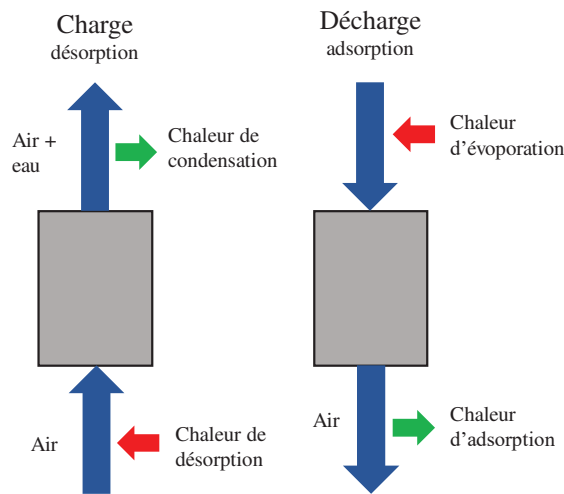
Type de stockage	Sensible	Latent	Thermochimique
<b>Densité de stockage (kJ kg<sup>-1</sup> de matériaux)</b>	72-108	180-360	500-3600
<b>Température d'utilisation (°C)</b>	50-400 °C	18-600 °C	18-400 °C
<b>Durée de stockage</b>	Limitée (perte thermique)	Limitée (perte thermique)	Théoriquement illimitée
<b>Durée de vie</b>	Longue	Limitée	Dépend de réactions secondaires et de la dégradation du sorbant
<b>Statut de la technologie</b>	Disponible commercialement	Disponible commercialement pour des plages de température et des matériaux précis	Pas disponible, en cours de recherche et de tests de projets pilotes
<b>Avantages</b>	Faible coût Technologie mûre Application facile à mettre en œuvre	Petit volume Possibilité de transport à courte distance	Densité de stockage élevée Faible perte de chaleur Possibilité de transport à longue distance
<b>Inconvénients</b>	Perte de chaleur importante au fil du temps Grand volume nécessaire	Faible conductivité thermique Perte de chaleur Matériaux corrosifs	Coût plus élevé Techniquement complexe à mettre en œuvre

### III Les systèmes de stockage thermochimique de la chaleur

#### III.1. Systèmes de stockage ouverts

Les systèmes dits « ouverts » consistent en l'utilisation et au relargage du sorbat directement dans l'environnement, ce qui implique l'utilisation de vapeur d'eau pour ces systèmes. Celle-ci joue le rôle de fluide de transfert de chaleur et celui de sorbat. Ces systèmes sont généralement construits avec un réacteur contenant le sorbant et un système de ventilation forçant le flux d'air. La figure 4 représente schématiquement le fonctionnement des systèmes de stockage « ouverts ». Au cours du processus de charge, l'air est chauffé par une source d'énergie extérieure (collecteur de chaleur solaire, moteur de véhicule, turbine, etc.) et traverse le sorbant libérant l'eau préalablement sorbée, stockant ainsi la chaleur. Dans le processus de décharge, l'air humide traverse le sorbant, hydratant ce dernier ; la chaleur de sorption est libérée dans l'air ambiant, permettant par exemple un chauffage de locaux. Les systèmes ouverts ne possèdent pas d'échangeur de chaleur interne ni de système d'évaporation et condensation ce qui rend ces systèmes moins volumineux. Les réacteurs « fixes » sont généralement utilisés pour des systèmes ouverts de stockage thermochimique de la chaleur. Dans ces systèmes, le sorbant est stocké à l'intérieur du réacteur, où se réalisent les étapes de charge et de décharge. Des projets de recherches

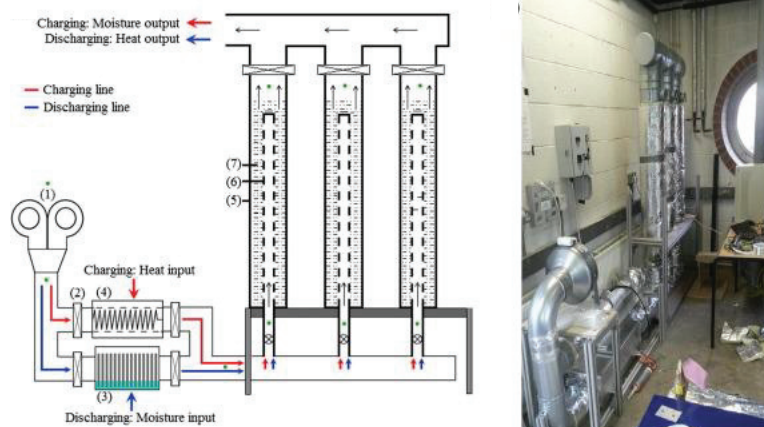
récents utilisant des systèmes ouverts de stockage thermochimique de la chaleur sont présentés ci-dessous.



**Figure 5 :** représentation schématique d'un système ouvert.

Zondag et al. [38] ont développé en 2016 un prototype à l'échelle du laboratoire avec 16 litres de matériaux de stockage ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Le matériau est déshydraté à  $130\text{ °C}$  par un flux d'air de  $500\text{ L min}^{-1}$ . L'hydratation a été réalisée avec le même flux d'air, cette fois saturé en eau. Le système produit de la chaleur pendant plus de 40 h et est capable de générer  $150\text{ W}$ , pour une densité de stockage d'énergie d'environ  $0,5\text{ GJ m}^{-3}$  (ce qui correspond à  $318\text{ kJ kg}^{-1}$  de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  possédant une masse volumique de  $1570\text{ kg m}^{-3}$ ). Cependant, en raison de la perte thermique du système, la puissance transmise n'est que de  $50\text{ W}$ .

Dans le cadre du projet « INTEREST », Aydin et al. [39] ont développé un système de stockage composé de 3 réacteurs pouvant être utilisés séparément (figure 6).

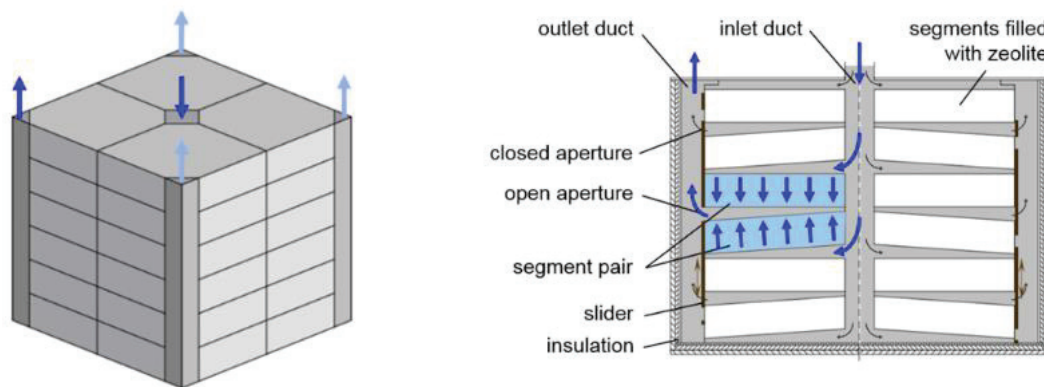


**Figure 6 :** système de stockage INTEREST [39].

Chaque réacteur possède une structure cylindrique de longueur  $1\text{ m}$  avec un diamètre de  $20\text{ cm}$ . A l'intérieur du réacteur, un cylindre percé a été positionné afin d'améliorer la diffusion de l'air sec chaud ou de l'air humide. Le volume de matériaux de stockage est de  $88,2\text{ L}$  pour l'ensemble des trois réacteurs. Une température de charge (déshydratation) de  $80\text{ °C}$  a été fixée. Les performances de deux matériaux de stockage (composite vermiculite@ $\text{CaCl}_2$  et zéolithe 13X) ont été analysées durant 14

étapes de décharge (hydratation) en faisant varier les conditions expérimentales (température, flux de gaz, taux d'humidité). Une multiplication par 4 de l'humidité relative permettait d'augmenter en moyenne la densité de stockage par 2,3, passant de 313 à 730 W. Selon les conditions de décharge, chacun des trois réacteurs peut fournir en moyenne une élévation de température de 24,1 °C sur 20 h correspondant à une densité de stockage de 290 kWh m<sup>-3</sup> (96000 kJ m<sup>-3</sup>).

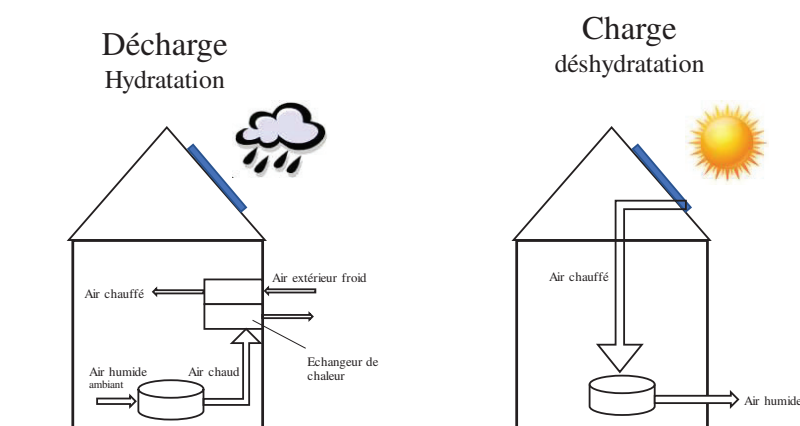
Des systèmes à plus grande échelle ont été également rapportés, principalement pour des applications dans le chauffage de bâtiments. Weber et al. [40] ont développé et étudié un prototype pouvant contenir 4,3 m<sup>3</sup> de matériaux de stockage (zéolithe 13X), représenté sur la figure 7 (projet de recherche SolSpaces). Le matériau de stockage est réparti dans 12 compartiments pouvant subir des phases de charge et de décharge indépendamment afin d'améliorer les performances d'adsorption du système.



**Figure 7 :** système de stockage comprenant 12 compartiments de matériaux de stockage développé par Weber et al. [40].

Ce système de stockage a été étudié pour une régulation de la température d'un bâtiment de recherche. La charge a été réalisée à 180 °C avec une phase de décharge à 20 °C pendant 13 h avec une quantité d'eau de 6,3 à 8,8 kg d'eau par kg d'air, fournissant une capacité de stockage d'énergie de 700 kWh pour 4,3 m<sup>3</sup> de zéolithe (environ 860 kJ kg<sup>-1</sup>) déterminée durant l'adsorption ce qui a permis une augmentation de température entre 21,9 et 27,7 °C.

Un module développé par EDF R&D et le Centre d'Énergétique et de Thermique de Lyon (CETHIL) a été étudié par Hongois et al. en 2011 [41]. Ce prototype comprend 5 kg de matériau de stockage (Zéolithe 13X imprégnée par 15 % de MgSO<sub>4</sub>) pour le stockage intersaisonnier de la chaleur dont le principe est représenté sur la figure 8.

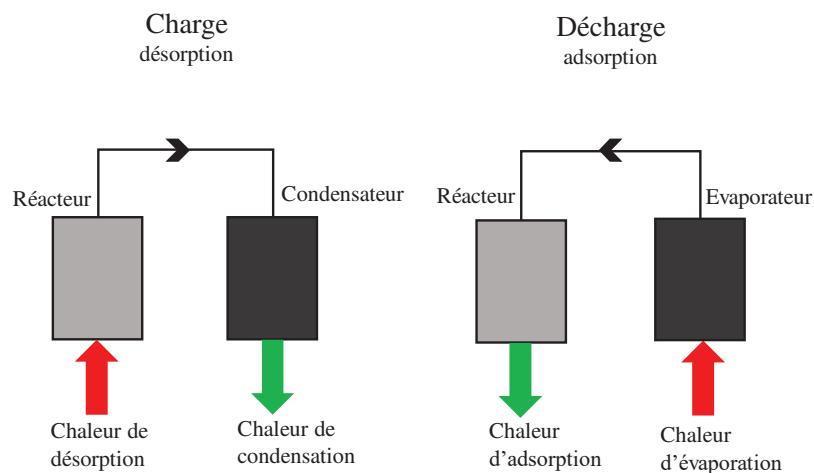


**Figure 8 :** concept de stockage saisonnier de la chaleur pour le chauffage d’une maison d’habitation [41].

L’énergie thermique provenant du rayonnement solaire est collectée par des tubes sous vide afin de chauffer un débit d’air à 150 °C au maximum. Les capteurs sont reliés au réacteur comprenant le matériau de stockage. Pendant la phase de charge, l’air chauffé à 140 °C passe à travers le matériau grâce à un système de ventilation, ce qui engendre la réaction endothermique de déshydratation. La cuve est traversée par un flux d’air humide de 20 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> à 20 °C avec une humidité relative de 50 % pendant la phase de charge. Ce système engendre une capacité de libération d’énergie de 133 Wh kg<sup>-1</sup> (479 kJ kg<sup>-1</sup> soit 90 kWh m<sup>-3</sup>).

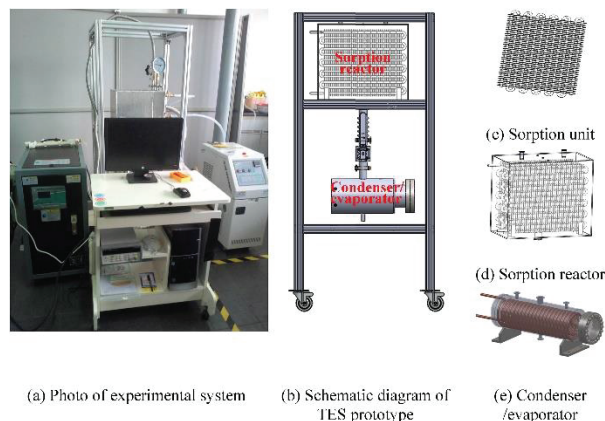
### III. 2. Systèmes de stockage fermés

Ces systèmes sont caractérisés par un isolement du couple sorbant/sorbat. Ceci implique généralement une étape d’évaporation du sorbant ainsi que la présence d’un système de récupération du sorbat. Dans le cas de l’eau, un condensateur est utilisé pour la stocker sous forme liquide lors de l’étape de charge. Durant la phase de décharge, le sorbat va être évaporé grâce une source d’énergie extérieure et va être sorbé par le sorbant via une réaction exothermique (figure 9).



**Figure 9 :** représentation schématique d’un système fermé.

Un réacteur fermé pouvant contenir jusqu’à 4,2 kg de matériau a été étudié par Zhao et al. [42] en 2016. Des échangeurs en tube à ailettes ont été utilisés grâce à leurs bonnes propriétés d’échange de chaleur et leur taille compacte (figure 10).

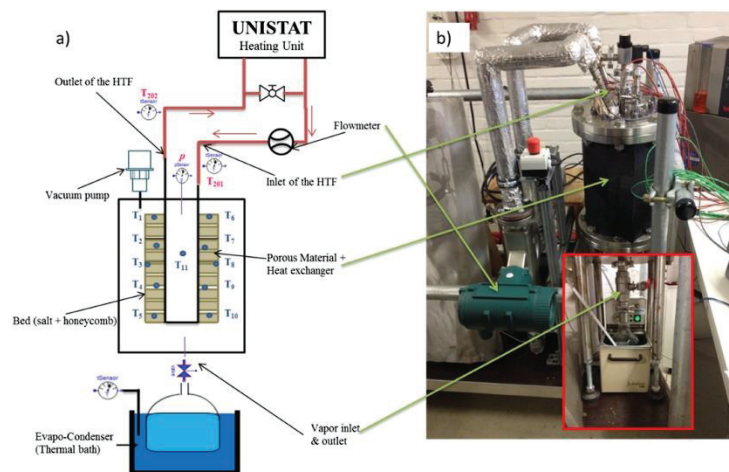


**Figure 10** : configuration du prototype expérimental de Zhao et al. [42].

Une température de décharge de 80 °C et une température de charge de 35 °C avec une humidité relative de 28 % ont été appliquées à 4,2 kg de  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Une capacité de stockage de chaleur de 1133  $\text{kJ kg}^{-1}$  de  $\text{SrBr}_2$  avec une densité de stockage d'énergie de 189  $\text{kWh m}^{-3}$  ont été obtenues.

Dans le cadre du projet européen « Modular High Energy Density Sorption Heat Storage » (MODERSTORE), un prototype de 350 L comprenant 200 kg de matériau de stockage (gel de silice) a été construit par l'AEE – Institut for Sustainable Technologies [43]. Un pilote a été testé avec environ 1000 kg de gel de silice dans le but de couvrir le besoin en chauffage et en eau chaude d'un habitat. Malgré une densité énergétique théorique de 190  $\text{kWh m}^{-3}$ , une très faible performance a été atteinte par ce prototype (39  $\text{kWh m}^{-3}$  soit 190  $\text{kJ kg}^{-1}$ ).

Plus récemment, un prototype à l'échelle du laboratoire comprenant 1 kg de matériau ( $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a été utilisé afin de valoriser la chaleur perdue pour le chauffage de bâtiments (projet européen « Thermal battery ») [44]. Un échangeur de chaleur possédant une structure hexagonale (type « honeycomb ») a été utilisé et testé (figure 11).



**Figure 11** : représentation schématique de l'échangeur de chaleur (à gauche) et photographie du système de stockage (à droite) [44].

La phase de décharge a été réalisée avec un flux saturé en vapeur d'eau. 13 cycles de charge et de décharge ont été réalisés avec des conditions de charge à faible température ( $< 100$  °C). Une densité de stockage énergétique de 213  $\text{kWh m}^{-3}$  (320  $\text{kJ kg}^{-1}$  pour une masse volumique de  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de 2390  $\text{kg m}^{-3}$ ) ainsi qu'un coefficient de transfert thermique de 157  $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$  ont été obtenus pour ce prototype. Malgré les performances encourageantes, des améliorations sont nécessaires afin d'obtenir un système de stockage fermé compétitif notamment en propriétés de stockage et en conductivité thermique.

### III.3. Avantages et inconvénients des systèmes ouverts et fermés

Le choix du type de système de stockage (ouvert ou fermé) est fortement influencé par le choix du couple sorbant/sorbat, l'application visée ainsi que les conditions expérimentales. Les principaux avantages et inconvénients du stockage thermochimique en système ouvert et en système fermé sont présentés dans le tableau 4 [33,45] :



**Tableau 4 :** avantages et inconvénients des systèmes de stockage ouvert et fermé.

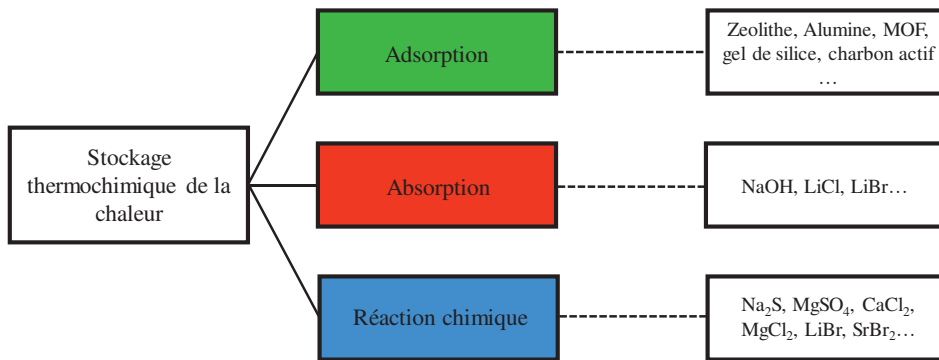
<b>Système de stockage</b>	<b>Ouvert</b>	<b>Fermé</b>
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conception du système simplifié, moins de composants requis</li> <li>- Transfert de chaleur amélioré</li> <li>- Absence d'échangeur de chaleur</li> <li>- Forte densité de stockage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas d'échange avec l'environnement</li> <li>- Meilleur contrôle du transfert de masse</li> <li>- Possibilité d'utiliser une plus grande gamme de composants</li> <li>- Contrôle de la pression</li> <li>- Stabilité durant la phase de décharge</li> <li>- Transport du sorbat plus rapide</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessité d'utiliser un gaz propre ainsi que des réactions secondaires sans danger</li> <li>- Limitation du transfert de masse</li> <li>- Ventilateur et humidificateur généralement nécessaires pour fournir et acheminer le flux d'humidité nécessaire</li> <li>- Perte de stabilité possible durant la phase de décharge</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Système complexe</li> <li>- Volume du système</li> <li>- Évacuation périodique du système due à la présence de gaz qui ne se condense pas</li> <li>- Grande surface de transfert de chaleur requise</li> <li>- Besoin de fournir de l'énergie pour évaporer le sorbat</li> <li>- Coût supplémentaire</li> </ul>

#### **IV. Matériaux utilisés pour le stockage thermochimique de la chaleur**

Tatsidjodoung et al. [46] résumant les principales performances des sorbants rapportés dans la littérature :

- Conductivité thermique et transfert de chaleur
- Capacité de stockage d'eau et de chaleur
- Affinité entre le sorbant et le sorbat
- Cinétique de sorption/désorption
- Conditions de charge (hydratation) et de décharge (déshydratation)
- Toxicité, production verte
- Corrosivité
- Stabilité thermique

Le choix du matériau de stockage est un enjeu de premier ordre pour les systèmes de stockage thermochimique de la chaleur. Les principaux matériaux et composés utilisés pour le stockage thermochimique par absorption, adsorption et par réaction chimique sont présentés sur la figure 12.



**Figure 12** : matériaux utilisés pour le stockage thermochimique de la chaleur.

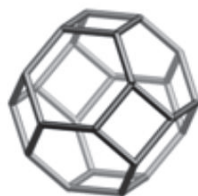
Comme précisé au préalable, les sorbants présentés dans cette partie ont été étudiés avec l'eau comme sorbat.

### IV.1. Stockage thermochimique de la chaleur par **adsorption**

Les systèmes de stockage thermochimique de la chaleur par adsorption impliquent l'utilisation de matériaux poreux. De nombreux paramètres peuvent influencer les propriétés de stockage : la porosité intra- et inter-particulaire, la taille et la forme des pores, la balance hydrophile/hydrophobe, la surface spécifique. Selon la classification de IUPAC, les matériaux poreux sont classés selon la taille des pores. Les matériaux possédant des pores d'un diamètre inférieur à 2 nm sont appelés microporeux. Les matériaux mésoporeux correspondent à des pores de diamètre entre 2 et 50 nm tandis que pour une taille de pore supérieure à 50 nm, les matériaux sont appelés « macroporeux ».

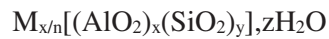
#### IV.1.1. Zéolithes et matériaux zéolithiques

Les zéolithes représentent une grande famille de minéraux aluminosilicates microporeux naturels ou synthétiques. Les zéolithes possèdent une structure cristalline composée de tétraèdres  $[AlO_4]^-$  et  $[SiO_4]$  formant les unités de construction primaire (PBU) interconnectées par un atome d'oxygène. L'assemblage de ces tétraèdres (T) forme les unités de construction secondaires (SBU, Secondary Building Unit) prenant des formes diverses : octaèdre, cube, octaèdre tronqué, prisme, hexagone, etc... Les SBU forment des cavités et des canaux pouvant atteindre 20 nm de diamètre, où chaque segment représente la liaison T-O-T [47]. Un assemblage de plusieurs SBU constitue les unités de construction composite (CBU, Composite Building Unit) qui sont des structures en 3D, composées d'un enchaînement de SBU. La cage sodalite est une unité CBU typique, composée de 8 SBU hexagonales et de 4 SBU carrées pour former la structure représentée sur la figure 13 :

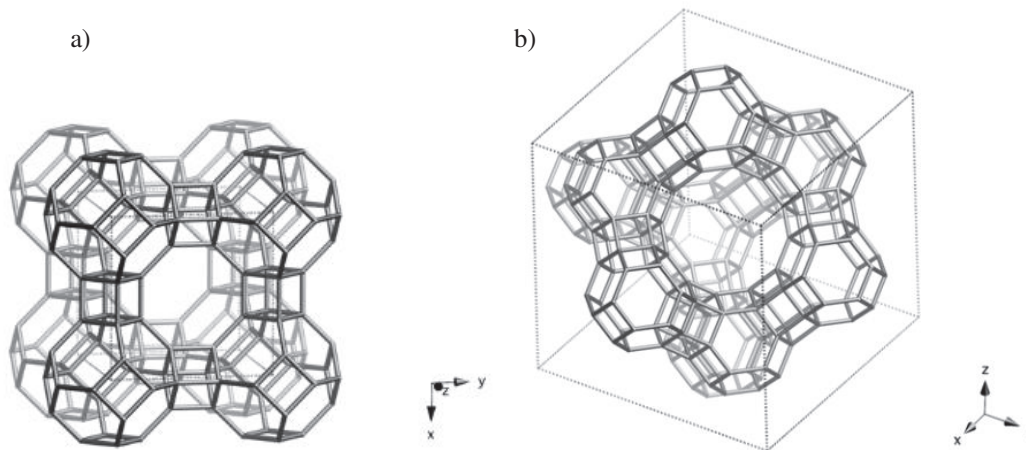


**Figure 13** : représentation de la cage de sodalite (aussi appelée  $\beta$ -cage) [48].

Les zéolithes possèdent une formule générale présentée ci-dessous :



Avec M le cation compensateur des charges négatives, dûes à la présence d'aluminium dans la structure, possédant une valence n, et z le nombre de molécules d'eau résiduelle.  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $H^+$  sont les cations compensateurs généralement utilisés. Les entiers x et y représentent le nombre de tétraèdres. Le cation compensateur n'est pas lié chimiquement à la zéolithe et peut occuper différentes positions cristallographiques, possédant différentes énergies potentielles. Les zéolithes sont des matériaux très prometteurs pour le stockage thermo-chimique de la chaleur [49]. Elles possèdent de grandes capacités de stockage (d'eau et de chaleur), une bonne stabilité hydrothermale ; elles sont faiblement toxiques et sont facilement disponibles. 2 types d'interactions sont impliquées entre les zéolithes et l'eau : (i) une force d'attraction entre les molécules d'eau directement adsorbées sur les sites actifs présents à la surface et dans les cavités internes des zéolithes et (ii) une force de dispersion caractéristique de l'interaction entre les molécules d'eau. Les caractéristiques des zéolithes comme le rapport Si/Al, la nature du cation compensateur ainsi que la taille des pores influencent les capacités de stockage des zéolithes. Les zéolithes A (Linde Type A), aussi appelées LTA, et les zéolithes possédant une structure faujasite (FAU) de type X ou Y sont majoritairement étudiées. Une présence importante d'aluminium dans la structure de ces zéolithes leur confère un caractère hydrophile. Les zéolithes de type A possèdent une structure basée sur des cages sodalites connectées par des anneaux à quatre chaînons formant un réseau tridimensionnel (figure 14a) [48]. Des cages sodalites connectées par des anneaux à 6 chaînons sont caractéristiques de la structure faujasite (figure 14b).



**Figure 14** : structure des zéolithes de type Linde Type A (a) et faujasite (b) [49].

Les aluminophosphates (AIPO) et les silico-aluminophosphates (SAPO) possèdent un arrangement de pores et une structure similaire à celles des zéolithes. Les AIPOs sont basés sur une structure neutre alternant les tétraèdres  $[AlO_4]^-$  et  $[PO_4]^+$ , avec uniquement des anneaux pairs (carré, hexagone, octogone...). Ces matériaux sont également moins hydrophiles que les zéolithes, ce qui explique qu'ils possèdent une capacité d'adsorption d'eau généralement plus faible que les faujasites [50]. Ils présentent une température de déshydratation inférieure à celle des zéolithes [51]. Les AIPOs et les SAPOs sont désignés AIPO-n et SAPO-n, avec n correspondant au type de structure. Parmi les AIPOs connus, AIPO-5 et AIPO-18 sont les plus utilisés pour le stockage thermo-chimique de la chaleur [52]. AIPO-5 (auss appelé AQSOA-Z05) possède une structure de type AFI avec un diamètre des pores de 0,74 nm et des canaux tétraédriques [53]. La structure de l'AIPO-18 (AEI) possède un diamètre des pores très inférieur (0,38 nm) à l'AIPO-5. L'incorporation de silicium dans la structure de l'AIPO forme des matériaux appelés SAPO. Ces matériaux sont chargés négativement avec un caractère acide de Brønsted, modifiant

les propriétés de surface par rapport aux AIPOs, notamment en augmentant l'hydrophilicité. Le SAPO-34, qui possède une structure de type CHA avec des canaux de 0,37 nm de diamètre, est le plus utilisé. Un coût de préparation élevé ainsi qu'une faible stabilité hydrothermale sont les principaux inconvénients des AIPOs et des SAPOs pour leur utilisation dans des systèmes de stockage de la chaleur.

Différentes études utilisant des zéolithes ainsi que des AIPOs et SAPOs sont rapportées dans les tableaux 5 et 6. La disponibilité et le faible coût de ces matériaux (notamment les zéolithes) permet de les étudier pour des systèmes à différentes échelles.

**Tableau 5** : études des zéolithes pour le stockage thermochimique de la chaleur.

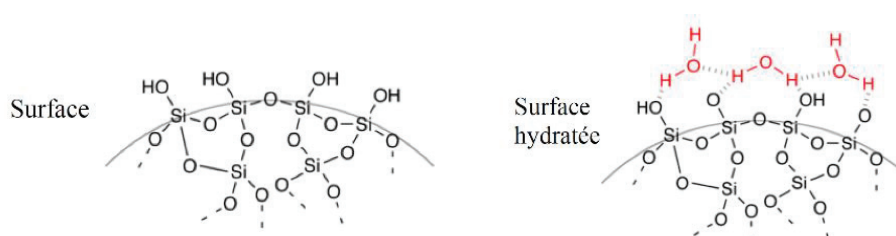
Matériau	Système	Conditions		Performances	Références
		Décharge	Charge		
13X	Ouvert Échelle laboratoire (mg)	40 %HR dans un dessiccateur toute une nuit	25-350 °C à 10 °C min <sup>-1</sup> sous N <sub>2</sub>	1289 kJ kg <sup>-1</sup>	[49]
13X	Ouvert Échelle laboratoire (mg)	55 % HR, 20 °C,	20-150 °C à 2°C min <sup>-1</sup> puis 3 h à 150 °C, sous He	928 kJ kg <sup>-1</sup>	[54]
13X	Fermé Échelle réacteur (kg)	30 %HR toute une nuit à 27 °C	180 °C	0,192 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> 536 kJ kg <sup>-1</sup>	[49]
13X	Ouvert Échelle réacteur (kg)	90 %HR, 18 h à 13 °C, flux d'air à 50 g s <sup>-1</sup> ,	180 °C, flux d'air à 50 g s <sup>-1</sup>	61200 kJ pour 62,5 L de zéolithe	[55]
NaY	Ouvert Échelle laboratoire (mg)	45 %HR dans un dessiccateur toute une nuit, 20 °C	25-350 °C à 10 °C min <sup>-1</sup> sous N <sub>2</sub>	1217 kJ kg <sup>-1</sup>	[49]
NaY	Ouvert Échelle laboratoire (mg)	55 %HR, 20 °C	20-150 °C à 2°C min <sup>-1</sup> puis 3 h à 150 °C, sous He	978 kJ kg <sup>-1</sup>	[54]
NaY	Fermé Échelle laboratoire (mg)	De 0 à 80 %HR à 25°C	350 °C toute une nuit	0,29 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> 666 kJ kg <sup>-1</sup>	[56]
NaA	Ouvert Échelle laboratoire (mg)	45 %HR dans un dessiccateur toute une nuit à 20 °C,	25-350 °C à 10 °C min <sup>-1</sup> sous N <sub>2</sub>	1080 kJ kg <sup>-1</sup>	[49]
NaA	Ouvert Échelle réacteur (kg)	10,5 h à 25 °C, flux d'air 140 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	230 °C pendant 70 h	530 kJ kg <sup>-1</sup>	[57]

**Tableau 6** : études des AIPOs et SAPOs pour le stockage thermochimique de la chaleur.

Matériau	Système	Conditions		Performances	Références
		Décharge	Charge		
AIPO-5	Ouvert Échelle laboratoire (mg)	30 %HR toute une nuit dans un dessiccateur	400 °C, N <sub>2</sub> à 1 L h <sup>-1</sup>	0,237 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> 703 kJ kg <sup>-1</sup>	[58]
AIPO-18	Ouvert Échelle laboratoire (mg)	30 %HR toute une nuit dans un dessiccateur	400 °C, N <sub>2</sub> à 1 L h <sup>-1</sup>	0,283 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> 1192 kJ kg <sup>-1</sup>	[58]
AIPO-18	Ouvert Échelle laboratoire (mg)	76,6 %HR à 40 °C sous 30 mL min <sup>-1</sup> d'argon	150 °C, sous 30 mL min <sup>-1</sup> d'argon 16,6 %HR	0,383 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> 1172 kJ kg <sup>-1</sup>	[59]
SAPO-34	Ouvert Échelle laboratoire (mg)	30 %HR toute une nuit dans un dessiccateur	400 °C, N <sub>2</sub> à 1 L h <sup>-1</sup>	0,279 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> 850 kJ kg <sup>-1</sup>	[58]
SAPO-34	Ouvert Échelle laboratoire (mg)	76,6 %HR à 40 °C sous 30 mL min <sup>-1</sup> d'argon	150 °C, sous 30 mL min <sup>-1</sup> d'argon 16,6 %HR	0,313 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> 965 kJ kg <sup>-1</sup>	[59]

#### IV.1.2. Gels de silices amorphes et silices mésoporeuses ordonnées

Les gels de silice sont les matériaux à base de silice les plus couramment utilisés pour le stockage thermochimique de la chaleur. Ils sont généralement synthétisés par polymérisation de l'acide orthosilicique (Si(OH)<sub>4</sub>) ou par agrégation de particules de silice colloïdale [60]. Les gels de silice possèdent des groupements hydroxyles permettant une interaction avec les molécules d'eau en surface (figure 15), une grande capacité d'adsorption d'eau (jusqu'à 40 % massique) et une température de charge de 150 °C environ.



**Figure 15** : représentation de la surface du gel de silice avant et après hydratation

Les gels de silice commerciaux appelés « KSK », « RD » et « A » sont les plus utilisés et étudiés. Le gel de silice de type KSK possède une taille de particules entre 50 et 100 μm, avec un diamètre poreux moyen de 15 nm et un volume mésoporeux entre 0,9 et 1,0 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> [61]. Les gels de silice de type « RD » et « A » possèdent une distribution en taille de pores allant de 0,8 à 5 nm et de 0,8 à 7,5 nm,

respectivement, avec un diamètre poreux moyen de 2,2 nm chacun pour un volume poreux de 0,36 et 0,40 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivement [62]. Le principal inconvénient de l'utilisation des gels de silice est leur relativement faible caractère hydrophile, ce qui limite leurs performances et leurs utilisations pour des humidités relatives faibles.

La MCM-41 et la SBA-15 sont deux silices mésoporeuses possédant une structure ordonnée, largement étudiées pour le stockage de la chaleur par adsorption [63]. La silice MCM-41 (Mobil Composition of Matter n°41) possède des canaux cylindriques/hexagonaux avec un diamètre poreux moyen de 2.5 nm. La taille des canaux, leur forme et la régularité des particules sont fortement dépendantes des conditions expérimentales de la synthèse. La surface de la MCM-41 est caractérisée comme hydrophobe, avec une concentration de groupements silanols (responsable de liaisons hydrogène avec l'eau) en surface inférieure à celle des silices amorphes (2,5-3 Si-OH nm<sup>-2</sup> contre 5,0-8,0 Si-OH nm<sup>-2</sup>), respectivement.

La silice SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) possède une structure uniforme composée de canaux hexagonaux avec une faible distribution en taille de pores, pour un diamètre poreux pouvant évoluer de 5 à 15 nm [64]. La silice ordonnée SBA-15 présente de plus grands pores que la MCM-41, avec la présence de micropores connectés aux principaux mésopores de la structure. Les silices ordonnées SBA-15 et MCM-41 ont l'avantage d'avoir une grande stabilité thermique et mécanique et ne sont pas dangereuses pour l'environnement. Leur structure poreuse est facilement atteignable par le sorbat (généralement la vapeur d'eau). De la même façon que pour les gels de silice, le caractère hydrophobe de ces silices mésoporeuses ordonnées limite leur efficacité pour des systèmes de stockage à humidité relative faible [65,66].

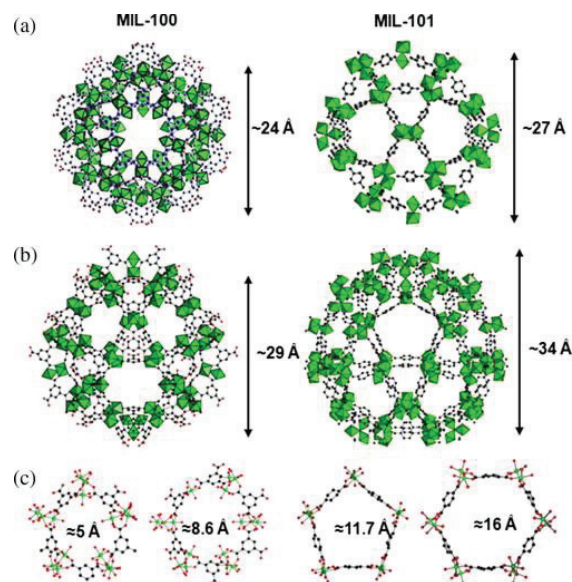
#### **IV.1.3. Alumine activée**

L'alumine activée (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est étudiée dans les systèmes d'adsorption d'eau et en catalyse. L'alumine activée commerciale est synthétisée par déshydratation de Al(OH)<sub>3</sub> avec une surface spécifique influencée par la température de prétraitement [60]. Caruthers et al. [67] ont montré les différents mécanismes de l'adsorption d'eau par l'alumine activée : (i) liaison hydrogène entre l'eau et les hydroxyles (ii) hydratation des cations en surface (iii) hydratation en profondeur des ions Al<sup>3+</sup> dans la structure, pas totalement coordonnés dans la structure de l'oxyde (iv) formation d'hydroxyde en profondeur du matériau. La chimie de surface peut être facilement modifiée par traitement thermique, acide ou avec un alcalino-terreux. La stabilité thermique de l'alumine activée est supérieure à celle des matériaux à base de silice, mais présente des propriétés de stockage inférieures.

#### **IV. 1.4. Metal-Organic Framework (MOF)**

Les MOFs (Metal-Organic Framework) sont des composés hybrides organiques/inorganiques composés d'un réseau régulier d'ions métalliques et de ligands organiques avec une coordination à 1, 2 ou 3 dimensions. Les liants organiques utilisés sont généralement des carboxylates di- ou polyvalents avec pour centres métalliques Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>. Ils possèdent une structure tridimensionnelle cristalline avec une surface spécifique pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers de m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ainsi qu'une distribution en taille des pores bien définie. La structure des MOFs, composée de canaux et de cavités nanométriques ouvertes, leur confère un énorme potentiel pour les applications d'adsorption [68]. 3 mécanismes d'adsorption d'eau par les MOFs ont été rapportés par Canivet et al [69] : (i) l'adsorption par les centres métalliques qui modifie la sphère de coordination de l'ion métallique (phénomène irréversible), (ii) l'adsorption dans la porosité (phénomène réversible) et (iii) la condensation capillaire (phénomène irréversible). Par comparaison avec les gels de silice, les zéolithes ou les aluminosilicates, les MOFs présentent des capacités de stockage supérieures ou au moins égales. De plus, ces matériaux hybrides possèdent une grande diversité en termes de structure, de porosité, de fonctionnalité chimique ce qui leur permet de pouvoir être utilisés dans des systèmes impliquant des

conditions d'utilisation très différentes. Ashraf et al. [70] ont rapporté les principaux MOFs étudiés pour le stockage thermo-chimique de la chaleur par adsorption. Les MOFs développés à l'institut Lavoisier, appelés MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier) sont largement étudiés pour les systèmes de stockage de la chaleur basés sur l'adsorption/désorption d'eau et particulièrement les MIL-101 et -100. Le MIL-101 est formé par le liant 1,4-benzendicarboxylate (BDC) avec pour métal majoritairement  $\text{Cr}^{3+}$  mais aussi  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Sa structure mésoporeuse est composée de deux types de cages, de 2,7 nm et 3,4 nm de long avec une ouverture pentagonale de 1,17 nm et hexagonale de 1,6 nm, respectivement, avec une surface spécifique pouvant atteindre  $3700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et un volume poreux de  $1,6 \text{ cm}^3$  pour le matériau MIL-101(Cr) [71]. Le MIL-100 possède de plus petits pores que le MIL-101. Il présente deux types de cages avec deux ouvertures différentes : une cage de 2,4 nm de long avec une ouverture pentagonale d'environ 0,5 nm et une cage de 2,9 nm de long avec une ouverture hexagonale de 0,86 nm environ. En particulier le ligand benzene-1,3,5-tricarboxylate (BTC) est utilisé pour former le MIL-100(Fe). Il possède une surface spécifique de  $1828 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour un volume poreux total de  $0,81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  [71]. Trung et al. [72] présentent la structure des matériaux MIL-100(Cr) et MIL-101(Cr) (figure 16).



**Figure 16 :** structure du MIL-100(Cr) et MIL-101(Cr) avec les petites cages (a), les grosses cages (b) et les ouvertures (c) [72].

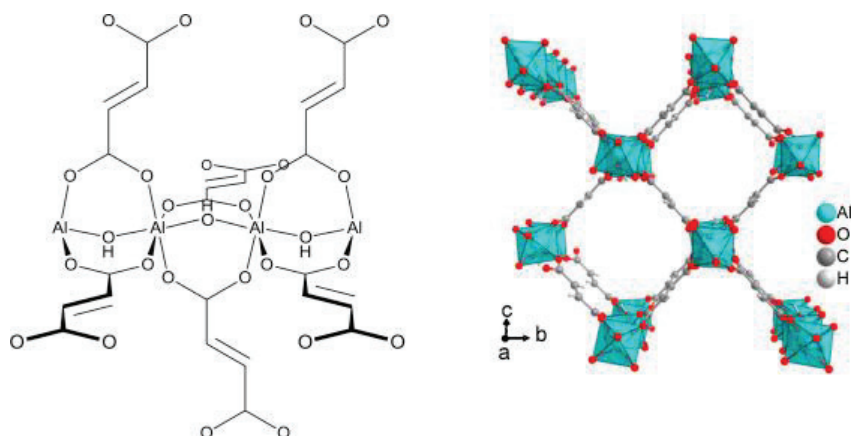
L'ajout de groupements hydrophile (amine) ou hydrophobe (nitro) ou l'utilisation de groupes hydroxy permet de modifier les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les propriétés de stockage des MOFs. Leurs structures particulières composées de grands pores, d'un volume poreux important et d'une grande surface spécifique permet à ces matériaux d'adsorber de l'eau même à faible humidité relative. Les performances des MOFs pour une application de stockage de l'énergie thermique sont majoritairement étudiées à partir d'une analyse isotherme d'adsorption d'eau [73].

Une isotherme de type S a été obtenue pour le matériau MIL-101(Cr) à 25 °C par Ehrenmann et al [74]. Les isothermes en S sont caractérisées par 3 segments : (i) une faible capacité de stockage initialement (ii) un point d'inflexion caractéristique d'une augmentation drastique (iii) une croissance limitée en augmentant la pression relative. La capacité d'adsorption d'eau de MIL-101(Cr) est inférieure à  $0,2 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  pour  $P/P_0 < 0,4$ , suivie du point d'inflexion à  $P/P_0 = 0,4$  pour obtenir environ  $0,9 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  à  $P/P_0 = 0,5$  [75]. Ce MOF est donc particulièrement performant pour des humidités relatives

supérieures ou égales à 50 %. L'isotherme d'adsorption d'eau de MIL-100(Fe) est également en forme de S avec un point d'inflexion à  $P/P_0 = 0,25$  à  $25^\circ\text{C}$ , pour atteindre  $0,7 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  à  $P/P_0 = 0,45$  [76].

Les MOFs à base de zirconium ont aussi largement été étudiés et notamment le UIO-66(Zr), développé par l'université d'Oslo (UIO : Universitetet i Oslo). Ce matériau a une structure en 3D microporeuse composée de clusters zirconium-oxygène. Les octaèdres  $\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})_4$  liés avec le liant BDC forment une structure compacte avec des cages de 0,75 et 1,1 nm, des ouvertures tétraédriques et octaédriques de 0,4 et 0,6 nm, une surface spécifique d'environ  $1080 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et un volume poreux de  $0,55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  [77,78]. Ce composé possède un caractère hydrophobe pouvant limiter son intérêt pour l'adsorption d'eau à de faibles humidités relatives. L'isotherme d'adsorption d'eau montre deux segments distincts : une première étape d'adsorption pour  $P/P_0$  compris entre 0,2 et 0,4 avec une quantité d'eau adsorbée de  $0,25 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  à  $P/P_0 = 0,4$ . Une augmentation plus faible jusqu'à  $P/P_0 = 0,8$  a été observée, suivie d'une forte augmentation due à la condensation capillaire avec une capacité de stockage en eau maximale de  $0,40 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  [79]. Les propriétés physico-chimiques ainsi que le stockage peuvent être modifiés après la synthèse via une substitution directe du ligand. Un nombre important de substituants a été étudié :  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-(\text{OH})_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-(\text{COOH})_2$  [68]. Également, le nombre de liants connectés aux clusters inorganiques peut être réduit en fonction des conditions de synthèse, ce qui influe sur la capacité d'adsorption, réduit l'hydrophobicité mais également réduit la stabilité thermique.

Le fumarate d'aluminium est un MOF microporeux, aussi appelé MIL-53(Al)-FA. Il présente l'avantage d'être disponible commercialement pour des applications à grande échelle (breveté en 2007 [80]). Il a une structure semblable au MIL-53, avec des chaînes Al-O-Al connectées à des ligands fumarate formant des cavités en forme de losange de  $0,57 \times 0,6 \text{ nm}^2$ . Le fumarate d'aluminium possède une surface spécifique de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  environ pour un volume poreux de  $0,50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  avec un diamètre poreux moyen de 0,17 nm. Karmakar et al [81] représentent l'unité de construction du fumarate d'aluminium ainsi que la structure en 3D d'après les données rapportées par Alvarez et al [82] (figure 17).



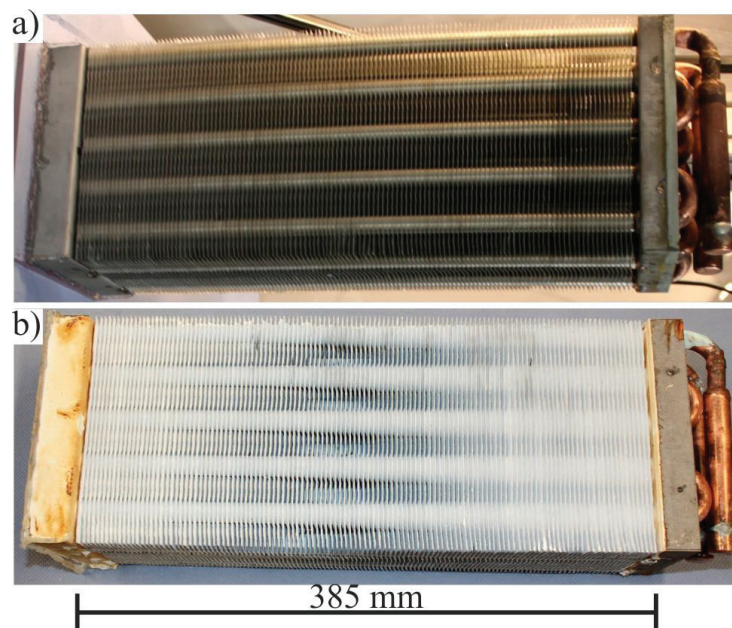
**Figure 17** : unité de construction du fumarate d'aluminium (gauche) et représentation de la structure (à droite) [81,82]

Grâce à des calculs DFT, Alvarez et al. [82] rapportent une interaction entre l'eau et les groupements carboxylate et entre l'eau et les OH pontants du fumarate d'aluminium. Le caractère hydrophile de ce matériau lui permet d'avoir une grande capacité de stockage à partir d'une humidité relative de 30 % [79]. L'isotherme d'adsorption d'eau du fumarate d'aluminium est en forme de S avec une augmentation importante entre  $P/P_0 = 0,2-0,3$  pour atteindre environ  $0,35 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  à  $P/P_0 = 0,3$  [79]. Il présente de nombreux avantages comme une bonne stabilité des capacités de stockage, des procédés de synthèse



respectueux de l'environnement avec un faible coût ainsi qu'un potentiel de production à grande échelle de  $3600 \text{ kg m}^{-3} \text{ jour}^{-1}$ .

A titre d'application, un échangeur de chaleur à ailettes en aluminium pressées sur des tubes de cuivre a été mis au point par WATAS TAS Wärmetauscher Sachsen GmbH, Olbernhau en Allemagne (figure 17) [83]. Cet échangeur de chaleur a été trempé dans une solution de fumarate d'aluminium avec 2594 g de liant polysiloxane pour former une couche entre 300 et 330  $\mu\text{m}$  de matériau à la surface de l'échangeur de chaleur. Le réacteur est déshydraté à 90 °C sous vide ( $> 1 \times 10^{-4}$  bar) pendant 12 h. Les performances de refroidissement et la cinétique d'adsorption du système ont été déterminées à 30 °C avec une humidité relative de 42 %. 0,275 kgH<sub>2</sub>O adsorbée par kg d'adsorbant déposé après 25 min ont été mesurés pour 690 W en moyenne.



**Figure 17 :** (a) échangeur de chaleur avant (a) et après (b) trempage dans une solution de fumarate d'aluminium [83].

#### IV.2. Stockage thermochimique de la chaleur par **réaction chimique** et **absorption**

Les sels hygroscopiques utilisés comme sorbant dans des systèmes impliquant l'eau comme sorbat permettent un stockage/libération de la chaleur par réaction chimique et/ou par absorption. Une modification de la structure du matériau de stockage correspond à un phénomène de stockage par réaction chimique. L'absorption représente un phénomène de fixation du sorbat par le sorbant. Les principaux avantages de l'utilisation des sels hygroscopiques sont une grande capacité de stockage de chaleur théorique et une température de charge compatible avec des sources de chaleur perdue et des capteurs solaires. Leurs faibles températures de charge leur permet d'être utilisables dans le chauffage de l'habitat ou dans la production d'eau chaude domestique. La réaction réversible est de la forme :

$$\text{Sel}, n\text{H}_2\text{O} (\text{s}) + \text{chaleur} \longleftrightarrow \text{Sel} (\text{s}) + n\text{H}_2\text{O}$$

Des intermédiaires hydratés peuvent être formés durant l'étape de charge en fonction des conditions expérimentales utilisées. Plus de 500 sels hydratés ont été étudiés pour le stockage de l'énergie par voie thermochimique [84]. Les sels hygroscopiques les plus couramment utilisés sont CaCl<sub>2</sub>, SrBr<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>.

Le  $\text{CaCl}_2$  peut être lié à 6 molécules d'eau pour former  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La déshydratation totale du sel hydraté peut fournir théoriquement jusqu'à  $2,7 \text{ GJ m}^{-3}$  ( $1579 \text{ kJ kg}^{-1}$ ). Dans le cas d'une application,  $619 \text{ kJ m}^{-3}$  ont été obtenus en prenant en considération la chaleur d'évaporation [85]. En général, seulement une partie de cette densité de stockage est consommée, selon les conditions d'utilisation (température de charge, humidité relative, temps d'hydratation notamment). Pour des applications impliquant des températures de charge au-dessus de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , les réactions entre  $\text{CaCl}_2$  anhydre et  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sont généralement impliquées, bien que les conditions expérimentales influencent grandement les réactions mises en jeu [86]. Cependant, l'utilisation de  $\text{CaCl}_2$  est limitée par sa forte corrosivité.

Les sels hydratés à base de magnésium sont également des candidats prometteurs. La déshydratation de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  peut former les états hexahydratés, tétrahydratés et dihydratés. Essen et al. [87] rapportent une déshydratation de 5,9 molécules d'eau entre  $55$  et  $265 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une densité de stockage théorique de  $2,2 \text{ GJ m}^{-3}$  ( $1401 \text{ kJ kg}^{-1}$ ) [88]. Cependant, son utilisation reste limitée dans le cas d'un réacteur à grande échelle à cause d'une faible cinétique d'adsorption d'eau dans le lit.  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sont les principales formes de  $\text{MgCl}_2$  hydraté. La déshydratation de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fournit une densité de stockage de  $2,1 \text{ GJ m}^{-3}$  de  $\text{MgCl}_2$  hexahydraté (densité de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  :  $1,57 \text{ g cm}^{-3}$ ) [89]. Ce matériau est donc particulièrement prometteur pour des applications à des températures de charges relativement basses ( $< 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). À plus haute température, la déshydratation de  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  peut former  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$  et donc libérer de l' $\text{HCl}$ . Donkers et al. [90] rapportent une diminution de  $32 \%$  du niveau de réhydratation après 8 cycles d'hydratation et de déshydratation ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ce qui limite son utilisation sur le long terme.

$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a également été étudié. Une température de charge de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  est nécessaire pour passer de la forme hexahydratée à monohydratée. Le sel hydraté a une densité énergétique théorique de  $2,02 \text{ GJ m}^{-3}$  ( $878 \text{ kJ kg}^{-1}$ ) [91]. Michel et al. [92] ont développé un réacteur avec  $450$  à  $600 \text{ g}$  de  $\text{SrBr}_2$  et analysé les capacités de stockage durant différentes phases d'hydratation ( $19,1$  à  $32,7 \text{ }^\circ\text{C}$ , humidité relative de  $28$  à  $48\%$ ) et une déshydratation entre  $70$  et  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une densité énergétique d'environ  $1,44 \text{ GJ m}^{-3}$  a été obtenue. Cependant, le prix plus élevé par rapport aux autres sels limite son utilisation dans des systèmes de stockage à grande échelle.

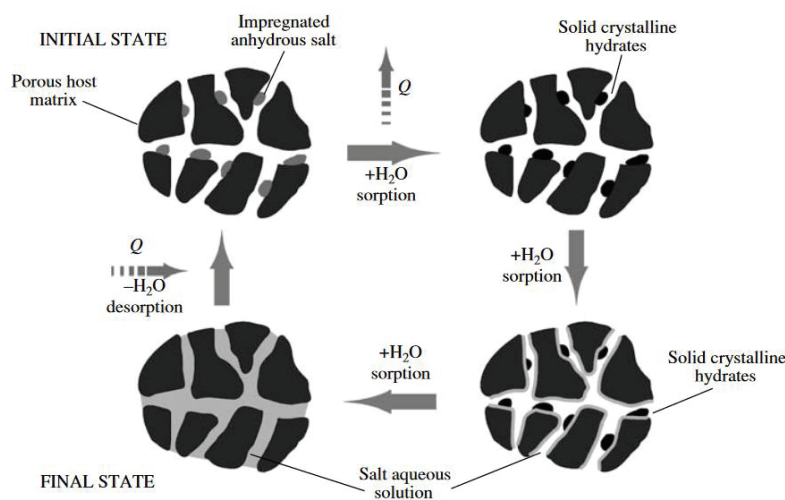
D'autres sels peuvent également être envisagés pour des systèmes de stockage de l'énergie thermique, dépendant des conditions d'utilisation, de l'échelle du système et du besoin de rentabilité. 135 sels ont été analysés par N'Tsoukpoe et al. [85] avec pour objectif l'obtention d'un système fournissant  $0,3 \text{ GJ m}^{-3}$  pour une température de décharge inférieure à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . Une liste de 17 candidats a été déterminée avec  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Donker et al. [84] ont analysé 563 sels pour une application de stockage saisonnier de la chaleur. 2 niveaux de filtrage ont été appliqués : (i) une hydratation pouvant fournir plus de  $1,3 \text{ GJ m}^{-3}$  avec une élévation de température possible de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  de l'eau et une déshydratation à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ce premier niveau met en évidence le potentiel de 25 sels notamment  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Li}(\text{NO}_3)_2$ . Un deuxième niveau a été appliqué avec comme conditions (ii) une hydratation pouvant fournir plus de  $2 \text{ GJ m}^{-3}$  et une température de déshydratation totale inférieure à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . En appliquant des conditions supplémentaires comme le prix, la stabilité, la cinétique d'adsorption et la sécurité pour l'environnement, aucun sel ne présente les propriétés idéales.

### IV.3. Matériaux composites

Les matériaux composites ont été pour la première fois étudiés pour le stockage thermique de l'énergie par Aristov et al. [91] en 1996. Ils sont composés d'un matériau poreux (aussi appelé matrice hôte ou

matrice poreuse) imprégné par un ou plusieurs sels hygroscopiques. L'utilisation de matériaux composites permet d'exploiter les propriétés intéressantes du matériau poreux et du sel hygroscopique. Une stabilisation du sel après dépôt dans la matrice hôte permet de réduire les principaux inconvénients de l'utilisation du sel hygroscopique seul (déliquescence, gonflement et agglomération) en maintenant les capacités de stockage. Également, la participation du sel dans le processus de stockage permet d'améliorer les capacités de stockage par rapport au matériau poreux seul [61]. Une amélioration de la conductivité thermique a également été observée. Le processus de stockage thermique par les composites impliquant l'eau comme sorbant allie les phénomènes d'adsorption/désorption par la matrice hôte et une réaction chimique d'hydratation et de déshydratation du sel hygroscopique déposé. Le terme générique « sorption » sera utilisé par la suite pour décrire les phénomènes d'adsorption, d'absorption et de réaction d'hydratation.

Un mécanisme de sorption d'eau par un composite formé de gel de silice et de  $\text{CaCl}_2$  a été proposé par Aristov et al. [62] en 2007.



**Figure 18 :** représentation de la sorption d'eau par un composite formés de gel de silice et  $\text{CaCl}_2$  [61].

Deux processus ont été proposés pour l'étape d'hydratation. Tout d'abord la formation des hydrates de  $\text{CaCl}_2$  par réaction chimique avec l'eau, responsable d'environ 10 à 15 % du stockage d'eau. Après formation d'une solution saline qui a partiellement ou totalement rempli les pores, le phénomène mis en jeu est l'absorption de l'eau dans cette solution. Le phénomène d'absorption peut impliquer une sortie de la solution saline de la porosité, réduisant les capacités de stockage du matériau composite. Dans ces composites, l'impact de l'adsorption par le gel de silice ne représente que 3 à 5% de la quantité d'eau stockée. A la différence des matériaux poreux où la force motrice du stockage d'eau est l'interaction avec les parois de la structure, la force motrice de ce composite est l'interaction de l'eau avec les molécules de sel. Dans la littérature les composites peuvent être appelés « sorbant composite », « composite sel-matrice poreuse » (CSPM), « sorbants sélectifs d'eau » (SWS), accumulateur de chaleur chimique [61,94,95]. Les principales familles de composites ainsi que leurs propriétés sont présentées ci-dessous.

#### IV.3.1. Matrice hôte : charbons actifs

Le charbon actif est un matériau disponible, possédant une grande surface spécifique ( $800 - 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) avec une majorité de micropores entre 0,5 et 2,0 nm et également des mésopores et des macropores [96]. La surface du charbon actif est hydrophobe et possède donc une capacité de stockage limitée à faible humidité relative. Okada et al. [96] rapportent une augmentation importante de la capacité de stockage d'eau après imprégnation du charbon actif par 30, 40, 50 et 70 % en masse de  $\text{CaCl}_2$ ,

particulièrement pour une humidité relative inférieure à 0,4. Les auteurs indiquent une présence du sel à l'intérieur des macropores et également en surface, ce qui peut engendrer des problèmes de corrosion et une perte de stabilité des capacités de stockage pour un grand nombre de cycles de charge/décharge.

### IV.3.2. Matrice hôte : zéolithes

L'imprégnation des zéolithes par un sel hygroscopique dans un but d'amélioration des propriétés de stockage a été étudiée. L'incorporation de sel dans les zéolithes diminue fortement la surface spécifique et le volume poreux des zéolithes. Whiting et al [97] rapportent l'imprégnation de zéolithes 13X et NaY par 17,2 et 13,0 % de  $MgSO_4$  et 18,8 et 15,6 % de  $MgCl_2$ , respectivement. Une diminution jusqu'à 75 % de la surface spécifique et de 60 % du volume poreux par rapport à la zéolithe initiale a été obtenue. Cette diminution est expliquée par un remplissage des pores de la zéolithe mais également par un blocage des micropores par le sel [98]. Ce blocage réduit l'accessibilité de la structure de la zéolithe pour l'hydratation, ce qui diminue l'impact de la zéolithe dans les capacités de stockage. Également, le sel déposé sera plus difficile à hydrater. Ces deux paramètres expliquent une diminution des capacités de stockage après imprégnation de la zéolithe par un sel hygroscopique. Ce blocage peut engendrer la formation de couches de sel en surface de la zéolithe, ce qui rend le composite plus corrosif et moins stable. Le tableau 7 présente différentes études de zéolithes utilisées comme matrice poreuse dans des composites pour des systèmes allant du mg au kg de matériau.

**Tableau 7 :** composite à base de zéolithe étudiés pour le stockage thermo-chimique de la chaleur.

Matériaux	Système	Conditions		Performances	Références
		Décharge	Charge		
13X + 15 % $MgSO_4$	Ouvert Echelle laboratoire (mg)	60 %HR dans une chambre fermé à 30 °C	30-300 °C à 5 °C min <sup>-1</sup>	0,205 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> (+ 5 % par rapport à la zeolite seule) 636 kJ kg <sup>-1</sup> (+6%)	[99]
13X + 10,8 % $MgSO_4$	Ouvert Echelle laboratoire (mg)	80 %HR	25-150 °C à 5 °C min <sup>-1</sup> suivi d'1 h à 150 °C	632 kJ kg <sup>-1</sup> (+19%)	[100]
13X + 12,9 % $MgSO_4$	Ouvert Echelle laboratoire (mg) et réacteur (g)	56 %HR pendant 18 h à à 20 °C	20-150 °C à 5 °C min <sup>-1</sup> puis 1 h à 150 °C	Echelle laboratoire: Environ 430 kJ kg <sup>-1</sup> (-10 %) Echelle reacteur : 385 J g <sup>-1</sup> (- 22%)	[101]
13X + 15 % $MgSO_4$	Ouvert Echelle laboratoire (mg)	50 %HR à 22 °C, 50 mL/min d'He	25-150 °C à 2 °C min <sup>-1</sup> suivi de 3 h à 150 °C, sous 50mL min <sup>-1</sup> d'He	Environ 725 kJ kg <sup>-1</sup> (-22 % environ)	[55]
13X + $CaCl_2$	Fermé Echelle réacteur (kg)	flux de 8 kg d'eau min <sup>-1</sup> de 5 à 30 min à 14 °C	85 °C	106 W kg <sup>-1</sup>	[102]

Des résultats contradictoires ont été rapportés dans la littérature. Plusieurs études citent une augmentation des capacités de stockage après dépôt de sel. Xu et al. [99] ont étudié la zéolithe 13X sous forme de pastilles imprégnées par 15 %massique de  $MgSO_4$ . Le composite présente des capacités de stockage en eau de 0,197 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> et de chaleur de 635,34 kJ kg<sup>-1</sup>, contre 0,188 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> et 598,25

$\text{kJ kg}^{-1}$  pour la zéolithe seule (déterminées après saturation en eau à 60 % d'humidité relative à 30 °C). Une augmentation d'environ 40 % et 19 % des capacités de stockage en eau et en chaleur respectivement a été obtenue pour une zéolithe 13X imprégnée par 10,8 %massique de  $\text{MgSO}_4$  par Wang et al. [102]. Les capacités de stockage ont été déterminées pendant l'hydratation à 25 °C, pendant 24 h, pour une humidité relative de 80 %. Ces résultats peuvent être expliqués par la dissolution du sel lors de l'étape d'hydratation à cause d'une hydratation à plus grande humidité relative en comparaison avec les études précédentes. Ceci va engendrer la formation d'une solution saline facilitant la sortie du sel de la porosité. La porosité de la zéolithe sera donc plus accessible pour l'adsorption d'eau. La présence de sel à l'extérieur de la porosité permet d'augmenter la capacité de sorption du sel à cause d'une diminution des phénomènes de limitation diffusionnelle. Cependant, la formation de cette solution réduit la stabilité du composite sur plusieurs cycles successifs d'hydratation/déshydratation (agglomération et phénomène de lessivage).

### IV.3.3. Matrice hôte : gel de silice

Aristov et al. [93] publient dès 1996 une étude des capacités de stockage d'eau d'un gel de silice imprégné par 40% massique de  $\text{CaCl}_2$ . Il a été montré que le confinement du sel influence la formation des cristaux de sel hydratés grâce aux interactions vapeur-sel. Le confinement de sel dans des pores à faible diamètre (KSM silica gel avec diamètre des pores de 3,5 nm) réduit la capacité d'adsorption d'eau du sel par rapport au sel seul. Un gel de silice mésoporeux de diamètre poreux de 14 nm (silica gel Davisil grade 62) a été imprégné par 62% massique de  $\text{SrBr}_2$  par Courbon et al. [103]. L'imprégnation de la structure) réduit de 81 % la surface spécifique et de 71 % le volume poreux total. La quasi-totalité du sel s'est déposée de façon homogène à l'intérieur de la mésoporosité, avec une présence sur la surface externe qui ne peut cependant pas être totalement éliminée. Ce composite présente des capacités de stockage prometteur en terme de stockage d'eau ( $0,22 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$ ) ainsi qu'une capacité de stockage de chaleur de  $828 \text{ kJ kg}^{-1}$ .

### IV.3.4. Matrice hôte : silices mésoporeuses ordonnées

Les silices mésoporeuses SBA-15 et MCM-41 sont largement utilisées comme matrice hôte dans les matériaux composites. Le composite SBA-15@ $\text{CaCl}_2$  a été pour la première fois étudié par Ponomarenko et al. en 2010 [104]. Il a été montré que la modification de la taille des pores de la SBA-15 influence les propriétés d'adsorption des composites SBA-15@ $\text{CaCl}_2$  [105]. Ristic et al. rapportent le dépôt de 4, 10 et 20 % de  $\text{CaCl}_2$  sur une silice mésoporeuse ordonnée comportant le même arrangement hexagonal que la SBA-15 [106]. La présence de  $\text{CaCl}_2$ , principalement dans la porosité de la matrice, augmente l'hydrophilicité de la matrice. En augmentant la quantité de sel la capacité de stockage de chaleur des composites est améliorée. Cependant, le stockage de la vapeur d'eau induit une modification de la porosité du composite, dûe à une redispersion du sel dans les pores, ce qui peut causer un blocage des pores. Silvester et al. [107] ont étudiés la fonctionnalisation de la SBA-15 avec un groupement hydrophobe ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ) et hydrophile pour des composites SBA-15@ $\text{CaCl}_2$  avec 62 %massique de  $\text{CaCl}_2$ . Une porosité réduite après dépôt de sel a été observée, en conservant la texture mésoporeuse ordonnée grâce à un dépôt de sel bien dispersé. Une capacité de stockage de chaleur de  $1711 \text{ kJ kg}^{-1}$  a été obtenue pour cet échantillon. Afin d'améliorer les capacités de stockage de la MCM-41, Jabbari-Hichri et al. [108] rapportent le dépôt de 3,5 et 7 % massique de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Une diminution graduelle de la porosité a été obtenue, dûe au remplissage des pores par le sel. Les capacités de stockage ont été déterminées par TG-DSC (charge : 25-150 °C à 2 °C/min ; décharge : 20 °C, 16 h à 30 % HR). L'ajout de sel a augmenté drastiquement les capacités de stockage d'eau ( $0,17$  vs  $0,04 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  après dépôt de 7 % de sel) et de stockage de chaleur ( $612$  vs  $562 \text{ kJ kg}^{-1}$ ).

### IV.3.5. Matrice hôte : MOFs

Leurs principales propriétés (grande surface spécifique, volume poreux, hydrophilicité/hydrophobicité) des MOFs en font des candidats prometteurs pour être utilisés comme matrice poreuse dans des composites. En comparaison avec des adsorbants « classiques » comme les zéolithes ou les gels de silice, les MOFs peuvent être facilement modifiés et/ou fonctionnalisés afin de faire évoluer leurs propriétés.

Le tableau 7 présente différentes études de composites comprenant un MOF comme matrice poreuse imprégnée par un sel hygroscopique, avec une comparaison des capacités de stockage.

**Tableau 8 :** matériaux composites à base de MOFs étudiés pour le stockage thermo-chimique de la chaleur

Matériau	Système	Conditions		Performances	Références
		Décharge	Charge		
MIL-101(Cr) + 63 % SrBr <sub>2</sub>	Ouvert Echelle laboratoire (mg)	30 %HR à 30 °C	80 °C, HR = 3%	0,303 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> (+150 % par rapport au MOF seul) 1350 kJ kg <sup>-1</sup> (+ 331 %)	[109]
MIL-100(Fe) + 8 % LiCl	Fermé Echelle laboratoire (mg)	30 %HR à 25 °C	150 °C, 3 h	0,397 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> (+ 24 % par rapport au MOF seul)	[110]
UIO-66(Zr) + 38 % CaCl <sub>2</sub>	Fermé Echelle laboratoire (mg)	Isotherme d'adsorption, de 0 à 90 %HR	200 °C	à 90 % d'humidité relative: 1,93 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> (x 3.16 par rapport au MOF seul)	[111]
MIL-100(Fe) + 46 % CaCl <sub>2</sub>	Ouvert Echelle laboratoire (mg)	86 %RH à 30 °C	80 °C, HR = 3%	1206 kJ kg <sup>-1</sup> 0,47 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> (+ 46%)	[71]
MIL-101(Cr) + 62 % CaCl <sub>2</sub>				1728 kJ kg <sup>-1</sup> 0,58 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> (+216%)	
UIO-66(Zr) + 9 % LiCl	Fermé Echelle laboratoire (mg)	Isotherme d'adsorption, de 0 à 90 %HR	150 °C, 16 h	Pour HR = 30 % : 0,338 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> (+ 90 % )	[112]
UIO-66(Zr) + 19 % LiCl				0,455 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> (+150%)	
UIO-66(Zr) + 30 % LiCl				0,595 kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> (+232%)	

Les études de Tan et al. [113] et de D'ans et al. [109] ont montré une grande stabilité des capacités de stockage après 50 cycles d'hydratation/déshydratation du MIL-101(Cr) imprégné. La même conclusion a été rapportée pour MIL-100(Fe) après imprégnation par 18 % de LiCl et par 46 % de CaCl<sub>2</sub> [71]. Malgré la présence de 38% de CaCl<sub>2</sub> déposé, le composite basé sur UIO-66(Zr) reste à l'état solide après hydratation à 80 % en environnement fermé à température ambiante, contrairement au sel pur [112]. Les récentes études rapportées dans la littérature montrent le bénéfice de l'ajout du sel sur les capacités de

stockage des MOFs, faisant des composites MOF - sel des matériaux prometteurs pour le stockage thermochimique de la chaleur.

## Références bibliographiques

- [1] <https://www.un.org/fr/global-issues/population>
- [2] I. Arto et al., The energy requirements of a develop world, *Energy for Sustainable Development* **2016**, 33, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2016.04.001>.
- [3] R.B. Jackson et al., Persistent fossil fuel growth threatens the Paris agreement and planetary health, *Environmental Research Letters* **2019**, 14, 121001. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab57b3>.
- [4] A.C. Barbera et al., Greenhouse gases formation and emission, *Encyclopedia of Ecology (Second Edition)* **2019**, 2, 329-333. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10895-4>.
- [5] D.A. Lashof et al., Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming, *Nature* **1990**, 344, 529-531. <https://doi.org/10.1038/344529a0>.
- [6] Conférence des Parties (Nations Unies), *Convention-cadre sur les changements climatiques*, (2015).
- [7] *Statistical pocketbook 2021, EU transport*, European Environment Agency (EEA), June 2021.
- [8] <https://www.ecologie.gouv.fr/strategie-nationale-bas-carbone-snbc>
- [9] Lu et al., *Organic Rankine Cycle Technology for Heat Recovery*, Chapter 7. <https://doi.org/10.5772/intechopen.7840>.
- [10] T. Wang et al., A review of researches on thermal exhaust heat recovery with rankine cycle, *Renewable and Sustainable energy reviews* **2011**, 15, 2862-2871. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.03.015>.
- [11] A. Doyle et al., Energy consumption and modelling of the climate control system in the electric vehicle, *Energy Exploration and Exploitation* **2019**, 37, 519-543. <https://doi.org/10.1177/0144598718806458>.
- [12] D. Wei et al., Hybrid electric vehicle electric motors for optimum energy efficiency: a computationally efficient design, *Energy* **2020**, 203, 117779. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117779>.
- [13] S.A. Semidey et al., Experimentation of an electric machine technology demonstrator incorporating direct winding heat exchangers, *IEEE Transactions on industrial electronics* **2014**, 61, 5771-5778. <https://doi.org/10.1109/TIE.2014.2303779>.
- [14] B. Melka et al., Numerical and experimental analysis of heat dissipation intensification from electric motor, *Energy* **2019**, 182, 269-279. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.06.023>.
- [15] A.J. Carillo et al., Solar energy on demand: a review on high temperature thermochemical heat storage systems and materials, *Chemical Reviews* **2019**, 119, 4777-4816. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00315>.
- [16] G. Alva et al., An overview of thermal energy storage systems, *Energy* **2018**, 144, 341-378. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.037>.
- [17] Li et al., Sensible heat thermal storage energy and exergy performance evaluations, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 53, 897-923. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.006>.
- [18] G. Sadeghi, Energy storage on demand: thermal energy storage development, materials, design, and integration challenges, *Energy Storage Materials* **2022**, 46, 192-222. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.01.017>.
- [19] E.S. Kenda et al., Jatropha curcas crude oil as heat transfer fluid or thermal energy storage material for concentrating solar power plants, *Energy for sustainable development* **2017**, 40, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2017.07.003>.
- [20] D.L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds*, CRC press, 2016.
- [21] H. Michels et al., Cascaded latent heat storage for parabolic trough solar power plants, *Solar Energy* **2007**, 81, 829-837. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2006.09.008>.
- [22] N.P. Siegel et al., *Proceedings of the ASME 2011 5th international conference on energy sustainability ES2011*. Washington, DC, USA; August 7-10, 2011. <https://doi.org/10.1115/ES2011-54058>.
- [23] H. Benoit et al., Review of heat transfer fluids in tube-receivers used in concentrating solar thermal systems: properties and heat transfer coefficients, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 55, 298-315. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.059>.
- [24] E.M. Alawadhi, Thermal analysis of a building brick containing phase change material, *Energy and Buildings* **2008**, 40, 351-357. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2007.03.001>.
- [25] Aly et al., Effect of storage medium on thermal properties of packed beds, *Heat Recovery Systems and CHP* **1990**, 10, 509-517. [https://doi.org/10.1016/0890-4332\(90\)90201-T](https://doi.org/10.1016/0890-4332(90)90201-T).
- [26] Sarbu et al., Review on heat transfer analysis in thermal energy storage using latent heat storage systems and phase change materials, *International Journal of Energy Research* **2008**, 1-38. <https://doi.org/10.1002/er.4196>.

- [27] Sharma et al., Latent heat storage materials and systems: a review, *International Journal of Green Energy* **2005**, 2: 1–56. <https://doi.org/10.1081/GE-200051299>.
- [28] A. Sari et al., Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material, *Applied Thermal Engineering* **2007**, 27 1271-1277. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.11.004>.
- [29] D. Zhou et al., Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications, *Applied Energy* **2012**, 92 593-605. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.025>.
- [30] Sharma et al., Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, 13 318–345. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.005>.
- [31] R. Raud et al., A critical review of eutectic salt property prediction for latent heat energy storage systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 70 936-44. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.274>.
- [32] K.E. N'Tsoukpoe et al., A reality check on long-term thermochemical heat storage for household applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, 139 110683. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110683>.
- [33] R.-J. Clark et al., State of the art on salt hydrate thermochemical energy storage systems for use in building applications, *Journal of Energy Storage* **2020**, 27 101145. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101145>.
- [34] Y.I. Aristov *Nanocomposite Sorbents for Multiple Applications*, 1 ed., Jenny Stanford Publishing, 2020.
- [35] M. Feldehroff et al., Thermochemical heat storage for high temperature applications – a review, *Green* **2013**, 3 113–123. <https://doi.org/10.1515/green-2013-0011>.
- [36] Abedin et al., A critical review of thermochemical energy storage systems, *The Open Renewable Energy Journal* **2011**, 4 42-46. <https://doi.org/10.2174/1876387101004010042>.
- [37] L. André et al., Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 64 703-715. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.043>.
- [38] H. Zondag et al., Prototype thermochemical heat storage with open reactor system, *Applied Energy* **2013**, 109 360-365. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.01.082>.
- [39] D. Aydin et al., Novel “open-sorption pipe” reactor for solar thermal energy storage, *Energy Conversion and Management* **2016**, 121 321-334. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.045>.
- [40] R. Weber et al., Solspaces – testing and performance analysis of a segmented sorption store for solar thermal space heating, *Energy Procedia* **2016**, 91 250-258. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.06.214>.
- [41] S. Hongois et al., Stockage de chaleur inter-saisonnier par voie thermochimique pour le chauffage solaire de la maison individuelle, these INSA Lyon, (2011). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00665612/file/these.pdf>.
- [42] Y.J. Zhao et al., Development of SrBr<sub>2</sub> composite sorbents for a sorption thermal energy storage system to store low-temperature heat, *Energy* **2016**, 1 115. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.013>.
- [43] Jaehnig et al., Thermo-chemical storage for solar space heating in a single-family house.
- [44] A. Fopah-Lele et al., Lab-scale experiment of a closed thermochemical heat storage system including honeycomb heat exchanger, *Energy* **2016**, 114 225-238. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.08.009>.
- [45] L. Scapino et al., Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: a review on the advancements at material and prototype scale, *Applied Energy* **2017**, 190 920-948. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.148>.
- [46] P. Tatsidjodoung et al., A review of potential materials for thermal storage in building applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 18 327-349. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.025>.
- [47] J. Cejka et al., *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, 2017.
- [48] C. Baerlocher et al., *Atlas of zeolites framework type* **2007**, 6<sup>th</sup> revised edition, Elsevier.
- [49] J. Jänchen et al., Studies of the water adsorption on zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat, *Solar Energy* **2004**, 76 339-344. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.07.036>.
- [50] H. Demir et al., A review on adsorption heat pump: problems and solutions, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2008**, 12 2381-2403. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.005>.
- [51] A. Ristic et al., The performance of small-pore microporous aluminophosphates in low-temperature solar energy storage: the structure-property relationship, *Advanced Functional Materials* **2012**, 22 1952-1957. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102734>.
- [52] E.-P. Ng et al., Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 114 1-26. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.022>.
- [53] B.L. Newalkar et al., Sorption of water in aluminophosphates molecular sieve AlPO<sub>4</sub>-5, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 20 129-137. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(97\)00021-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(97)00021-8).
- [54] G. Whitting et al., Heats of water sorption studies on zeolite-MgSO<sub>4</sub> composites as potential thermochemical heat storage materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2013**, 112 112-119. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.020>.



- [55] R. van Alebeek et al., Investigation of a household-scale open sorption energy storage system based on the zeolite 13X/water reacting pair, *Applied Thermal Engineering* **2018**, 139 325-333. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.092>.
- [56] A. Ritic et al., Improved performance of binder-free zeolite Y for low-temperature sorption heat storage, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6 11521-11530. <https://doi.org/10.1039/c8ta00827b>.
- [57] B. Zettl et al., Development of a revolving drum reactor for open-sorption heat storage processes, *Applied Thermal Engineering* **2014**, 70, 42-49. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.04.069>.
- [58] J. Jänchen et al., Calorimetric investigation on zeolites,  $\text{AlPO}_4$ 's and  $\text{CaCl}_2$  impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat, *Thermochimica Acta* **2005**, 434 37-41. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.009>.
- [59] S.K. Henninger et al., Water adsorption characteristics of novel materials for heat transformation applications, *Applied Thermal Engineering* **2010**, 30 1692-1702. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.03.028>.
- [60] R.T. Yan, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Wiley 2003. <https://doi.org/10.1002/047144409X>.
- [61] Y.I. Aristov, New family of solid sorbents for adsorptive cooling: material scientist approach, *Journal of Engineering Thermophysics* **2007**, 16 63-72. <https://doi.org/10.1134/S1810232807020026>.
- [62] H.T. Chua et al., Adsorption characteristics of silica gel + water systems, *Journal of Chemical and Engineering Data* **2002**, 47 1177-1181. <https://doi.org/10.1021/je0255067>.
- [63] H. Wu et al., A critical review of solid materials for low-temperature thermochemical storage of solar energy based on solid-vapour adsorption in view of space heating uses, *Molecules* **2019**, 24 945. <https://doi.org/10.3390/molecules24050945>.
- [64] D. Zhao et al., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* **1998**, 279 5350. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>.
- [65] P.L. Llewellyn et al., Water sorption on mesoporous aluminosilicate MCM-41, *Langmuir* **1995**, 11 574-577. <https://doi.org/10.1021/la00002a036>.
- [66] V. Kocherbitov et al., Assessment of porosities of SBA-15 and MCM-41 using water sorption calorimetry, *Langmuir* **2011**, 27 3889-3897. <https://doi.org/10.1021/la103807v>.
- [67] J.D. Carruthers et al., Specific and nonspecific interactions in the adsorption of argon, nitrogen, and water vapor on oxides, *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, 36 205-216. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(71\)90165-2](https://doi.org/10.1016/0021-9797(71)90165-2).
- [68] M.D. de Lange et al., Adsorption-driven heat pumps: the potential of metal-organic frameworks, *Chemical Reviews* **2015**, 115 12205-12250. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00059>.
- [69] J. Canivet et al., Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43 5594-5617. <https://doi.org/10.1039/C4CS00078A>.
- [70] S. Ashraf et al., Recent progress on water vapor adsorption equilibrium by metal-organic framework for heat transformation applications, *International Communications in Heat and Mass Transfer* **2021**, 124 105242. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105242>.
- [71] A. Permyakova et al., Design of salt-metal organic framework composites for seasonal heat storage applications, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5 12889-12898. <https://doi.org/10.1039/C7TA03069J>.
- [72] T.K. Trung et al., Adsorption of  $\text{C}_5$ - $\text{C}_9$  hydrocarbons in microporous MOFs MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr): a manometric study, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 134 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.018>.
- [73] X. Liu et al., Water and metal-organic frameworks: from interaction toward utilization, *Chemical Reviews* **2020**, 120 8303-8377. <http://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00746>.
- [74] J. Ehrenmann et al., Water adsorption characteristics of MIL-101 for heat-transformation applications of MOFs, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 471-474. <http://doi.org/10.1002/ejic.201001156>.
- [75] J. Xu et al., Efficient solar-driven water harvesting from arid air with Metal-Organic Frameworks modified by hygroscopic salt, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 5202-5210. <https://doi.org/10.1002/anie.201915170>.
- [76] F. Jeremias et al., MIL-100(Al,Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes-a promising application, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 10148. <https://doi.org/10.1039/c2jm15615f>.
- [77] J. H. Cavka et al., A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *Journal of American Chemical Society Communications* **2008**, 130 13850-13851. <http://doi.org/10.1021/ja8057953>.
- [78] G. E. Cmarik et al., Tuning the adsorption properties of UiO-66 via ligand functionalization, *Langmuir* **2012**, 28 15606-15613. <http://doi.org/10.1021/la3035352>.
- [79] F. Jeremias et al., Programming MOFs for water sorption: amino-functionalized MIL-125 and UiO-66 for heat transformation and heat storage applications, *Dalton Transactions* **2013**, 42 15967-15973. <http://doi.org/10.1039/C3DT51471D>.

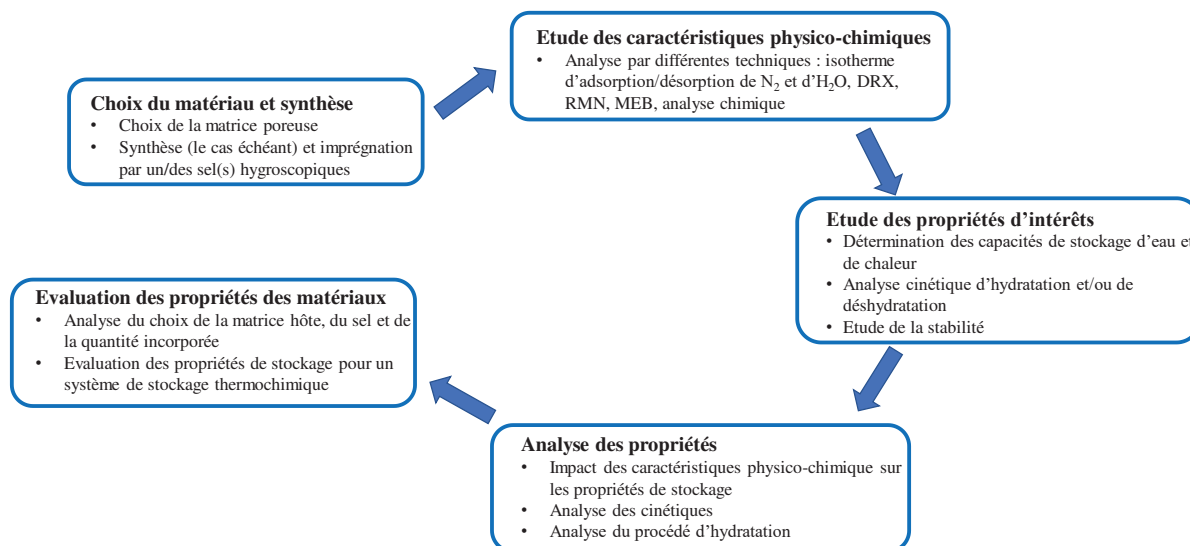
- [80] C. Kiener et al., Germany Patent WO 2007/118841 A2, 2007.
- [81] S. Karmakar et al., Aluminium fumarate metal-organic framework: a super adsorbent for fluoride from water, *Journal of Hazardous Materials* **2016**, 303 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.030>.
- [82] E. Alvarez et al., The structure of aluminium fumarate metal-organic framework A520, *Angewandte Chemie International* **2015**, 54 3664-3668. <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201410459>.
- [83] H. Kummer et al., A functional full-scale heat exchanger coated with aluminium fumarate metal-organic framework for adsorption heat transformation, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2017**, 56 8393-8398. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00106>.
- [84] P.A.J. Donkers et al., A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications, *Applied Energy* **2017**, 199 45-68. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.04.080>.
- [85] K.E. N'Tsoukpoe et al., A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage, *Applied Energy* **2014**, 124 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.053>.
- [86] V.M. van Essen et al., ASME 2009 3rd International Conference on Energy Sustainability collocated with the Heat transfer and InterPACK09 Conferences, 299.
- [87] V.M. van Essen et al., Characterization of MgSO<sub>4</sub> hydrate for thermochemical seasonal heat storage, *Journal of Solar Energy Engineering* **2009**, 131 041014. <https://doi.org/10.1115/1.4000275>.
- [88] C.J. Ferchaud et al., Experimental study of salt hydrates for thermochemical seasonal heat storage. Technische Universiteit Eindhoven; 2016.
- [89] H.U. Rammerlberg et al., Hydration and dehydration of salt hydrates and hydroxides for thermal energy storage – kinetics and energy release, *Energy Procedia* **2012**, 30 362-369. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.11.043>.
- [90] P.A.J. Donkers et al., Experimental studies for cyclability of salt hydrates for thermochemical heat storage, *Journal of Energy Storage* **2016**, 5 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.11.005>.
- [91] F. Trausel et al., A review of the properties of salt hydrates for thermochemical heat storage, *Energy Procedia* **2014**, 48 447-452. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.053>.
- [92] B. Michel et al., Thermochemical process for seasonal storage of solar energy: characterization and modeling of a high-density reactive bed, *Energy* **2012**, 47 553-563. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.09.029>.
- [93] Y.I. Aristov et al., Selective water sorbents for multiple applications, 1. CaCl<sub>2</sub> confined in mesopores of silica gel: sorption properties, *Reaction Kinetic and Catalysis Letters* **1996**, 59 325-333. <https://doi.org/10.1007/BF02068130>.
- [94] E.A. Levitskij et al., “Chemical heat accumulators”: a new approach to accumulating low potential heat, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1996**, 44 219-235. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00010-4](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00010-4).
- [95] D. Zhu et al., Experimental study on composite silica gel supported CaCl<sub>2</sub> sorbent for low grade heat storage, *International Journal of Thermal Sciences* **2006**, 45 804-813. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2005.10.009>.
- [96] K. Okada et al., Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 262 179-193. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00107-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00107-3).
- [97] G. Whiting et al., Zeolite–MgCl<sub>2</sub> composites as potential long-term heat storage materials: influence of zeolite properties on heats of water sorption, *Solar Energy Material and Solar Cells* **2014**, 128 289-295. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.016>.
- [98] A. Jabbari-Hichri et al., Effect of NaOH addition on the thermochemical heat storage capacity of nanoporous molecular sieves, *International Journal of Energy Research* **2017**, 41 1134-1149. <https://doi.org/10.1002/er.3697>.
- [99] S.X. Xu et al., A zeolite 13X/magnesium sulfate–water sorption thermal energy storage device for domestic heating, *Energy Conversion and Management* **2018**, 171 98-109. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.077>.
- [100] Q. Wang et al., Structure and hydration state characterizations of MgSO<sub>4</sub>-zeolite 13x composite materials for long-term thermochemical heat storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2019**, 200 110047. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110047>.
- [101] D. Mahon et al., An experimental investigation to assess the potential of using MgSO<sub>4</sub> impregnation and Mg<sup>2+</sup> ion exchange to enhance the performance of 13X molecular sieves for interseasonal domestic thermochemical energy storage, *Energy Conversion and Management* **2017**, 150 870-877. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.080>.
- [102] C.Y. Tso et al., Experimental performance analysis on an adsorption cooling system using zeolite 13X/CaCl<sub>2</sub> adsorbent with various operation sequences, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2015**, 85 343-355. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.02.005>.

- [103] E. Courbon et al., A new composite sorbent based on SrBr<sub>2</sub> and silica gel for solar energy storage application with high energy storage density and stability, *Applied Energy* **2017**, 190 1184-1194. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.01.041>.
- [104] I.V. Ponomarenko et al., Synthesis and water sorption properties of a new composite “CaCl<sub>2</sub> confined into SBA-15 pores”, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 129 243-250. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.09.023>.
- [105] I. Glaznez et al., Composites CaCl<sub>2</sub>/SBA-15 for adsorptive transformation of low temperature heat: Pore size effect, *International Journal of Refrigeration* **2011**, 34 1244-1250. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.02.007>.
- [106] A. Ristic et al., New composite water sorbents CaCl<sub>2</sub>-PHTS for low-temperature sorption heat storage: determination of structural properties, *Nanomaterials* **2019**, 9 27. <https://doi.org/10.3390/nano9010027>.
- [107] L. Silvester et al., Influence of silica functionalization on water sorption and thermochemical heat storage of mesoporous SBA-15/CaCl<sub>2</sub> composites, *ACS Applied Energy Materials* **2021**, 4 5944-5956. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00786>.
- [108] A. Jabbari Hichri et al., Effect of aluminum sulfate addition on the thermal storage performance of mesoporous SBA-15 and MCM-41 materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2016**, 149 232-241. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.01.033>.
- [109] P. D’ans et al., A new strontium bromide MOF composite with improved performance for solar energy storage application, *Journal of Energy Storage* **2019**, 25 100881. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100881>.
- [110] Y. Luo et al., Investigation on water vapor adsorption performance of LiCl@MIL-100(Fe) composite adsorbent for adsorption heat pumps, *International Journal of Energy Research* **2020**, 44 5895-5904. <https://doi.org/10.1002/er.5361>.
- [111] L. Garzon-Tovar et al., Composite salt in porous metal-organic frameworks for adsorption heat transformation, *Advanced Functional Materials* **2017**, 27 1606424. <https://doi.org/10.1002/adfm.201606424>.
- [112] Y. Sun et al., Tunable LiCl@UiO-66 composites for water sorption-based heat transformation applications, *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, 8 13364-13375. <https://doi.org/10.1039/D0TA03442H>.
- [113] B. Tan et al., Composite salt in MIL-101(Cr) with high water uptake and fast adsorption kinetics for adsorption heat pumps, *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, 289 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.039>.

## **Chapitre II**

### **Partie expérimentale**

Le procédé d'étude des matériaux dans cette thèse est présenté dans la figure suivante :



**Figure 19** : procédure d'étude des matériaux rapportés dans ce travail de thèse.

## I. Liste des échantillons et méthodes de synthèse

Les matériaux rapportés dans les publications 1 et 2 (fumarate d'aluminium, fumarate d'aluminium/alumine, alumine et les composites correspondants) ont été synthétisés par notre partenaire du LMI (notamment Dr. Laurence Bois et Dr. Lishil Silvester). Les procédures de synthèse sont présentées brièvement.

Le chlorure d'alumine,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , l'acide fumarique, l'isopropoxyde d'aluminium, l'oxyde de polyéthylène (PEO ;  $\text{MW} = 4 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}$ ) et l'éthanol proviennent de Alfa Aesar.

Le fumarate d'aluminium (AF) est préparé avec 0,36 g de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et 0,33 g d'acide fumarique dans 5 mL de DMF. Le mélange est chauffé dans un autoclave à 150 °C pendant 15 h. Le produit obtenu est séparé par centrifugation, lavé avec de l'éthanol, séché à 80 °C toute la nuit, suivi d'un chauffage à 200 °C pendant 2 h. Le dépôt de  $\text{CaCl}_2$  dans la structure du fumarate d'aluminium a été réalisé par imprégnation humide. 0,25, 0,50 ou 1,5 mL de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1M dans l'éthanol ont été ajoutés à 100 mg de poudre de fumarate d'aluminium (par étapes de 0,25 mL). L'éthanol est évaporé entre chaque ajout de 0,25 mL. Le produit obtenu est séché à 100 °C toute une nuit.

L'alumine a été préparée par la méthode sol-gel en utilisant l'isopropoxyde d'aluminium comme précurseur d'aluminium et un PEO à faible masse molaire comme séparateur de phase [1]. Le procédé sol-gel permet de contrôler les propriétés structurales et texturales du matériau. Ce procédé implique la dissolution d'un précurseur dans de l'eau ou de l'alcool, suivi d'une hydrolyse ou alcoololyse (en chauffant sous agitation) et d'une condensation formant les particules de solide. Après gélification et évaporation du solvant, un solide poreux est obtenu.

Le composé hybride fumarate d'aluminium/alumine est synthétisé par la méthode dite « reactive seeding ». Ce procédé permet la formation d'une couche de fumarate d'aluminium sur l'alumine [2].

Plus précisément, les aluminiums insaturés à la surface de l'alumine réagissent avec le précurseur organique (acide fumarique) pour créer une couche de fumarate d'aluminium lié à l'alumine. L'acide fumarique (0,16, 0,32 et 0,64 g) est dissous dans 3 mL de DMF sous agitation pendant 15 min. La solution est ajoutée à 100 mg d'alumine préalablement synthétisée, placée dans un réacteur en Teflon et chauffée pendant 12 h à 150 °C. Le CaCl<sub>2</sub> a été incorporé dans les matrices poreuses alumine et fumarate d'aluminium/alumine par imprégnation humide. 0,25, 0,50, 0,75 ou 1,5 mL de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O 1 M dans l'éthanol ont été ajoutés à 100 mg de matrice (par étape de 0,25 mL). Entre chaque ajout de 0,25 mL, l'éthanol a été évaporé. Le produit obtenu est séché à 80 °C toute une nuit. La liste des matériaux préparés au LMI ainsi que leur nomenclature sont présentées dans le tableau 9.

**Tableau 9** : récapitulatif des échantillons analysés synthétisés au LMI

Echantillon	Matrice poreuse	Sel [%massique]	Préparation	Publication
AF	Fumarate d'aluminium	-	LMI	I
AF-Ca <sub>1</sub>	Fumarate d'aluminium	25	LMI	I
AF-Ca <sub>2</sub>	Fumarate d'aluminium	37	LMI	I
AF-Ca <sub>3</sub>	Fumarate d'aluminium	58	LMI	I
AF/Al	Fumarate d'aluminium / alumine	-	LMI 0,32 g de fumarique acide	II
AF/Al'	Fumarate d'aluminium / alumine	-	LMI 0,16 g de fumarique acide	II
AF/Al''	Fumarate d'aluminium / alumine	-	LMI 0,64 g de fumarique acide	II
23Ca-AF/Al	Fumarate d'aluminium / alumine	23	LMI	II
32Ca-AF/Al	Fumarate d'aluminium / alumine	32	LMI	II
40Ca-AF/Al	Fumarate d'aluminium / alumine	40	LMI	II
61Ca-AF/Al	Fumarate d'aluminium / alumine	61	LMI	II
Al	Alumine	-	LMI	II
22Ca-Al	Alumine	22	LMI	II
36Ca-Al	Alumine	36	LMI	II
45Ca-Al	Alumine	45	LMI	II
61Ca-Al	Alumine	61	LMI	II

Les zéolithes étudiées dans la 3<sup>ème</sup> publication ont été fournies par Arkema. La zéolithe 13X sous forme de billes de 1.6-2.5 mm de type Faujasite (FAU) possède un rapport Si/Al = 1 et une teneur en liant d'environ 20 % massique. La zéolithe sous forme de poudre (type FAU) possède également un rapport Si/Al = 1. La zéolithe LiX, type FAU, se présente sous forme de billes (diamètre = 0,55 mm) avec environ 20 % de liant. Les sels hygroscopiques CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O and MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O ont été achetés chez Sigma Aldrich, alors que LiCl.H<sub>2</sub>O provient de Alfa Aesar. La zéolithe 13X sous forme de billes a été broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Les matériaux composites basés sur une zéolithe comme matrice poreuse ont été synthétisés par imprégnation humide avec du CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> ou LiCl, ainsi qu'un mélange de CaCl<sub>2</sub> et MgSO<sub>4</sub>. Les zéolithes sont au préalable déshydratées à 250 °C toute une nuit (environ 2 g). La quantité de sel hygroscopique à peser a été déterminée selon la masse de zéolithe déshydratée. 5% massique de sel sont pesés et dissous dans environ 5 mL d'eau distillée. La solution saline est ajoutée à la zéolithe. Le mélange est déshydraté à 70 °C pendant 4 h suivi d'une nuit à 250 °C pour obtenir les composites. Les matériaux étudiés ainsi que leur nomenclature sont présentés dans le tableau 10.

**Tableau 10** : récapitulatif des échantillons étudiés à base de zéolithe.

Echantillon	Matrice poreuse	Sel [%massique]	Préparation	Publications
13X(b)	Zéolithe 13X en billes	-	-	III
13X(b) crushed	Zéolithe 13X en billes	-	Broyage de 13X avec un marteau pilon	III
13X(b)@Ca	Zéolithe 13X en billes	CaCl <sub>2</sub> [4,8 %]	IRCELYON	III
13X(b)@Mg	Zéolithe 13X en billes	MgSO <sub>4</sub> [4,8%]	IRCELYON	III
13X(b)@Li	Zéolithe 13X en billes	LiCl [5,1%]	IRCELYON	III
13X(b)@CaMg	Zéolithe 13X en billes	CaCl <sub>2</sub> [2,6%] + MgSO <sub>4</sub> [2,5%]	IRCELYON	III
13X(p)	Zéolithe 13X en poudre	-	-	III
13X(p)@Ca	Zéolithe 13X en poudre	CaCl <sub>2</sub> [4,6%]	IRCELYON	III
LiX(b)	Zéolithe LiX en billes	-	-	III
LiX(b)@Ca	Zéolithe LiX en billes	CaCl [5,2%]	IRCELYON	III
LiX(b)@Mg	Zéolithe LiX en billes	MgSO <sub>4</sub> [5,4%]	IRCELYON	III
LiX(b)@Li	Zéolithe LiX en billes	LiCl [4,7%]	IRCELYON	III
LiX(b)@CaMg	Zéolithe LiX en billes	CaCl <sub>2</sub> [2,7%] + MgSO <sub>4</sub> [2,5%]	IRCELYON	III

## II. Caractérisation des matériaux

La caractérisation des matériaux a été réalisée en collaboration avec nos partenaires du LMI. La répartition des analyses effectuées ainsi que les appareillages utilisés sont résumés dans le tableau 11.

**Tableau 11** : répartition de la caractérisation des matériaux étudiés

<b>Publication</b>	<b>Technique de caractérisation</b>	<b>Partenaire impliqué</b>	<b>Appareil</b>
I	Isotherme d'adsorption/désorption N <sub>2</sub>	LMI	BelsorpMini (Bel Instruments, Japan)
	Isotherme d'adsorption/désorption H <sub>2</sub> O	IRCELYON	Micromeritics 3 Flex
	DRX	LMI	PANalytical Xpert Pro diffractomètre
	Analyse chimique	IRCELYON	ACTIVA Horiba JOBIN YVON spectromètre
	MEB	LMI	Zeiss Merlin Compact microscope
	ATG-DSC	IRCELYON	TG-DSC SENSYS
II	Isotherme d'adsorption/désorption N <sub>2</sub>	LMI	BelsorpMini (Bel Instruments, Japan)
	Isotherme d'adsorption/désorption H <sub>2</sub> O	IRCELYON	Micromeritics 3 Flex
	DRX	LMI	PANalytical Xpert Pro diffractomètre
	Analyse chimique	IRCELYON	ACTIVA Horiba JOBIN YVON spectromètre
	MEB	IRCELYON	ACTIVA Horiba JOBIN YVON spectromètre
	ATG-DSC	LMI	Zeiss Merlin Compact microscope
III	Isotherme d'adsorption/désorption N <sub>2</sub>	IRCELYON	ASAP 2010 Micromeritics
	Isotherme d'adsorption/désorption H <sub>2</sub> O	IRCELYON	Micromeritics 3 Flex
	DRX	IRCELYON	Brüker D8 Advance A25
	Analyse chimique	IRCELYON	ACTIVA Horiba JOBIN YVON spectromètre
	ATG-DSC	IRCELYON	TG-DSC SENSYS



## II.1. Analyse de la porosité

La porosité des matériaux fumarate d'aluminium, fumarate d'aluminium / alumine, alumine et des composites correspondants a été étudiée par notre partenaire LMI. L'appareil utilisé est le BelsorpMini (Bel Instruments, Japan). Environ 80 mg d'échantillon ont été prétraités à 150 °C pendant 4 h sous vide secondaire. La surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), le volume total ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) ainsi que le volume mésoporeux ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) ont été déterminés. La surface spécifique représente la surface accessible aux atomes et aux molécules. Elle est calculée en utilisant la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) appliquée aux données d'isothermes d'adsorption et de désorption de  $\text{N}_2$  à -196 °C. L'application du modèle BET représente la méthode standard pour la détermination de la surface spécifique de solides [3]. Le volume total des pores est déterminé à  $P/P_0 = 0,98$  sur la courbe d'adsorption afin de limiter l'impact de la condensation capillaire. Le volume mésoporeux a été déterminé à partir de la courbe d'adsorption en utilisant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) entre  $P/P_0 = 0,42$  et  $0,96$  [4].

La porosité des zéolithes et des composites correspondants a été étudiée par isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  avec un appareil ASAP de Micromeritics. Avant analyse, les échantillons sont prétraités sous vide à 300 °C pendant 3 h pour éliminer l'eau et les impuretés. La surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) a été déterminée par la méthode BET, le volume total ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) calculé à  $P/P_0 = 0,98$  et le volume microporeux ont été déterminés par la méthode « t-plot » [5]. L'application de cette méthode à la courbe d'adsorption à -196 °C permet une mesure indirecte de la proportion du volume microporeux dans le volume total.

## II.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant d'identifier les phases cristallines d'un solide [6]. Cette technique permet de déterminer des caractéristiques structurales comme les structures cristallines, les taux de défauts des structures ainsi que la taille des cristallites. Un diffractomètre se compose d'un goniomètre sur lequel sont placés trois éléments :

- Un générateur de rayons X : un tube scellé à anode de type Cu envoie un faisceau à une longueur  $\lambda$  avec un angle  $\theta$  (déterminé avec le goniometre).
- Un détecteur déterminant l'intensité du faisceau diffracté
- Un porte échantillon mobile (effectuant un mouvement avec une vitesse angulaire  $\theta$ )

La direction du faisceau diffracté est renseignée par la loi de Bragg [6] :

$$n\lambda = 2 \cdot d_{h,k,l} \cdot \sin\theta$$

$n$  représente l'ordre de diffraction des raies (entier),  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau (en degrés),  $d$  correspond à la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même  $h,k,l$  et  $\lambda$  représente la longueur d'onde du rayonnement diffracté (1,540598 Å si l'anode est en Cu).

L'analyse DRX des matériaux fumarate d'aluminium, fumarate d'aluminium / alumine, alumine et les composites correspondants a été étudiée au LMI par notre partenaire avec l'appareil PANalytical Xpert Pro (The Netherlands) utilisant le rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  à 1,54 Å à température ambiante. Les diffractogrammes sont collectés de 5 à 50 °  $2\theta$  avec 0,016 ° d'intervalle.

Pour les matériaux de la publication III, la diffraction des rayons X a été réalisée avec un diffractogramme D8 Advance A25-ray (Brüker) à IRCELYON. Les analyses ont été réalisées à température ambiante de 4 à 80 °  $2\theta$  avec un pas de 0,02 Å. Dans le cas de matériaux mis en forme, les billes ont été broyées à l'aide d'un mortier et d'un pilon.

### II.3. Analyse chimique

La quantité de sel incorporée dans les matrices poreuses a été déterminée par spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-OES). Les échantillons sont dissous dans un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  (avec utilisation de HF dans le cas d'un solide qui ne s'est pas dissous totalement) suivi d'une chauffe à 300 °C. Les solutions sont ensuite injectées dans l'appareil. Ils sont ensuite vaporisés grâce à une torche plasma afin d'atomiser, ioniser et exciter les éléments qui émettent des photons de longueur d'onde spécifique, analysés par spectrométrie d'émission atomique (SEA) [7]. L'appareil possède une limite de détection de 0,2 mg L<sup>-1</sup>. Chaque analyse est répétée afin de limiter les erreurs expérimentales. La précision de ces analyses est estimée à  $\pm 2\%$ .

### II.4. Isotherme d'adsorption/désorption d'eau

Les isothermes d'adsorption/désorption d'eau ont été réalisées avec l'appareil 3 Flex de Micromeritics. Cette analyse permet d'étudier les propriétés de sorption d'eau des matériaux pour toute la gamme d'humidité relative, en environnement fermé. Les réactions d'hydratation du sel dans les composites, l'hydrophilicité/l'hydrophobicité des matériaux ont également été étudiées. Entre 100 et 150 mg de solide sont préalablement dégazés et placés dans une cellule. Pour les échantillons basés sur du fumarate d'aluminium, fumarate d'aluminium/alumine et alumine ainsi que les composites correspondants le prétraitement est réalisé à 150 °C pendant 3 h. Les zéolithes et les composites correspondants sont quant à eux prétraités à 300 °C pendant 3 h. La température est maintenue à 25 °C avec une variation de l'humidité relative de 0 à 98 % à l'intérieur de la cellule.

Le caractère hydrophile/hydrophobe a été étudié en appliquant 2 indicateurs [8]. La constante de Henry ( $K_H$ ) représente l'affinité de la surface de matériaux pour l'eau.  $K_H$  est déterminée en appliquant une régression linéaire à l'isotherme de sorption pour des pressions relatives inférieures à 0,1 (en utilisant au minimum 3 points). La capacité de stockage d'eau (en moles d'eau sorbées par kg<sup>-1</sup> d'échantillon déshydraté) est représentée en fonction de la pression en Pascal, ainsi la régression linéaire indique directement la constante de Henry en mol g<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>. Plus  $K_H$  est grand, plus l'affinité de la surface pour l'eau est grande. Le deuxième indicateur est la capacité de stockage en eau (en kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>) à  $P/P_0 = 0,9$ .

### II.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique permet d'obtenir des images de la morphologie de la surface de composés en haute résolution (2D ou 3D). Cette technique est basée sur l'étude de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon [9]. En particulier, la microscopie électronique à balayage étudie les électrons réfléchis par la matière [10].

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans ce travail pour : (i) étudier la morphologie des matrices hôtes et en particulier la morphologie particulière du matériau hybride fumarate d'aluminium / alumine (ii) suivre l'évolution après incorporation graduelle de sel dans les matrices poreuses et (iii) déterminer la distribution de sel après imprégnation de la matrice par analyse dispersive en énergie (EDX). Pour cela le microscope Zeiss Merlin Compact du centre technologique des microstructures de l'université de Lyon a été utilisé à 2 kV, équipé d'un analyseur EDX.

## II.6. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN est utilisée pour la détermination de la structure de molécules, les liaisons mises en jeu entre les atomes ainsi que les propriétés quantiques magnétiques des noyaux. Cette technique est basée sur l'analyse de l'interaction entre un champ magnétique et la matière. Les noyaux possédant un spin nucléaire absorbent l'énergie d'un rayonnement électromagnétique puis la relargue pendant la relaxation [11]. L'énergie mise en jeu correspond à une fréquence, influencée par la nature des composés coordonnés et les liaisons chimiques.

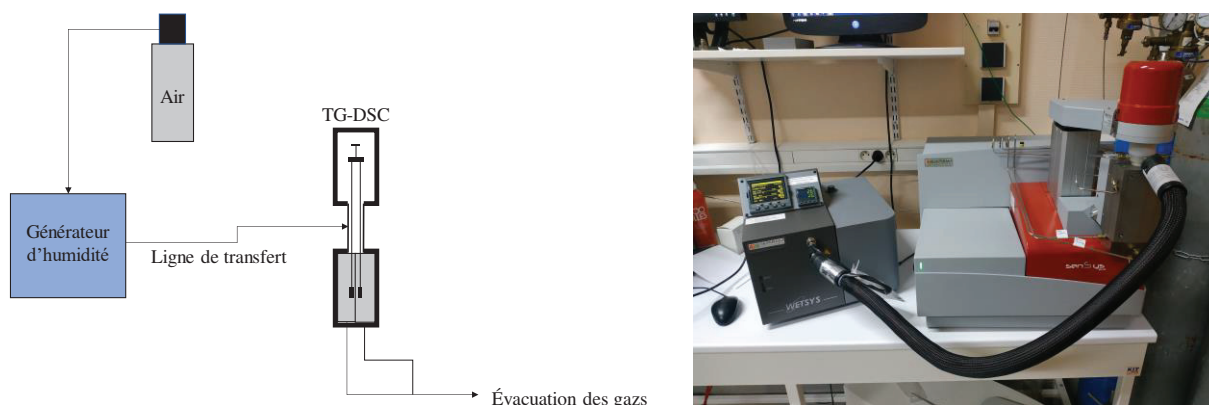
La spectroscopie RMN MAS (rotation à angle magique), qui consiste à faire pivoter un échantillon par rapport à la direction du champ magnétique incident, est utilisée pour améliorer la résolution des spectres RMN [12]. Dans cette étude la RMN MAS du solide a été utilisée pour caractériser les zéolithes et les composites correspondants. Les noyaux étudiés sont :  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$ . Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Brüker AVANCE III 500WB équipé d'une sonde triple H/X/Y de 4 mm. Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 12.

**Tableau 12 :** conditions expérimentales des analyses RMN des noyaux  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  et  $^{27}\text{Al}$ .

Noyaux	Fréquence spectrale (MHz)	Nombre d'acquisition	Largeur spectrale	Temps de pulse	Référence
$^7\text{Li}$	194,33	128 scans	1000 ppm	$1,2 \mu\text{s} = \pi/8$	LiCl/D <sub>2</sub> O 1M
$^{23}\text{Na}$	132,26	512 scans	400 ppm	$1 \mu\text{s} = \pi/8$	NaCl 1M
$^{27}\text{Al}$	130,29	1024 scans	400 ppm	$0,4 \mu\text{s} = \pi/12$	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 1M

## II.7. Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (TG-DSC)

Dans ce travail, les matériaux ont été analysés par thermogravimétrie couplée à la calorimétrie différentielle à balayage et à un générateur d'humidité. L'analyseur TG-DSC utilisé est le SENSYS EVO de SETARAM en position verticale. Le générateur d'humidité utilisé est le WETSYS, également de SETARAM. Une photographie de notre installation ainsi qu'une représentation schématique du système sont présentées sur la figure 20.



**Figure 20 :** représentation schématique et photographique de l'appareil TG-DSC couplé au générateur d'humidité.

Le TG-DSC se compose d'une thermobalance suspendue à l'intérieur d'un calorimètre de type Calvet. 2 creusets en quartz sont suspendus à l'aide de suspensions, également en quartz, à l'intérieur du

calorimètre. L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer des variations de masse au cours du temps (avec une précision de  $\pm 200$  mg et une résolution de  $0,02 \mu\text{g}$ ) [13]. La calorimétrie différentielle à balayage est utilisée pour mesurer les chaleurs stockée ou dégagée par l'échantillon lors d'un changement de structure/phase ainsi qu'au cours des processus d'hydratation/déshydratation [14].

Le système est placé sous pression atmosphérique, sous flux d'air humide/sec (air 5.0, pur à 99.999 %, quantité d'eau  $< 5$  ppm). En sortie, l'air est relargué à l'extérieur du bâtiment. Le générateur d'humidité permet de fournir alternativement de l'air sec ou humide au système. Le flux d'air est maintenu à  $20 \text{ mL min}^{-1}$  par le générateur d'humidité. La température du bain et de la ligne de transfert est maintenue à  $40^\circ\text{C}$ . La procédure d'analyse par TG-DSC de nos matériaux est basée sur 2 cycles successifs d'hydratation et de déshydratation. Ceux-ci sont présentés en détail selon le type de matériaux utilisés.

#### *Analyse des matériaux rapportés dans les publications I et II :*

Masse d'échantillon utilisé : environ 8 mg

**Déshydratation 1 :** utilisée comme étape de prétraitement.

- Sous flux d'air sec, 20 min à  $25^\circ\text{C}$  puis rampe de température de  $25$  à  $150^\circ\text{C}$ , 3 h à  $150^\circ\text{C}$  et redescende à  $25^\circ\text{C}$  à  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Cette étape permet d'obtenir des échantillons dans le même état d'hydratation avant la première hydratation.

**Hydratation 1 :**

- Sous flux d'air humide à 30 % d'humidité relative, à  $25^\circ\text{C}$  pendant 16 h

**Déshydratation 2 :**

- à  $150^\circ\text{C}$  (même procédure que la première déshydratation)

**Hydratation 2 :**

- 16 h à  $25^\circ\text{C}$  (même procédure que la première hydratation).

Selon la matrice hôte utilisée ainsi que la quantité de sel déposé, la majorité des échantillons rapportés dans les deux premières publications n'est pas saturée en eau à la fin de l'hydratation. Cette absence de saturation en eau à la fin de l'hydratation entraîne un signal de flux de chaleur qui ne retourne pas à la ligne de base initiale. En raison de la difficulté d'intégration de ces signaux, les capacités de stockage de chaleur ont été rapportées pour la Déshydratation 2. Avant l'analyse, un blanc a été réalisé dans les mêmes conditions avec les creusets vides. Le flux de chaleur mesuré est corrigé en soustrayant le signal obtenu par celui du blanc. L'intégration linéaire du signal obtenu après soustraction permet d'obtenir la capacité de stockage de chaleur en  $\text{kJ kg}^{-1}$ .

#### *Analyse des matériaux rapportés dans la publication III :*

Masse d'échantillon utilisé : 2 billes de zéolithe dans le cas des matériaux à base de 13X en billes (environ 10 mg), pour les autres zéolithes 10 mg environ de poudre.

**Déshydratation 1 :** utilisée comme étape de prétraitement.

- Sous flux d'air sec, 20 min à  $25^\circ\text{C}$  puis rampe de température de  $25$  à  $300^\circ\text{C}$ , 3 h à  $300^\circ\text{C}$  et redescende à  $25^\circ\text{C}$  à  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Cette étape permet d'obtenir des échantillons dans le même état d'hydratation initial avant la première hydratation.

#### Hydratation 1 :

- Sous flux d'air humide à 30 % d'humidité relative, à 25 °C pendant 16 h

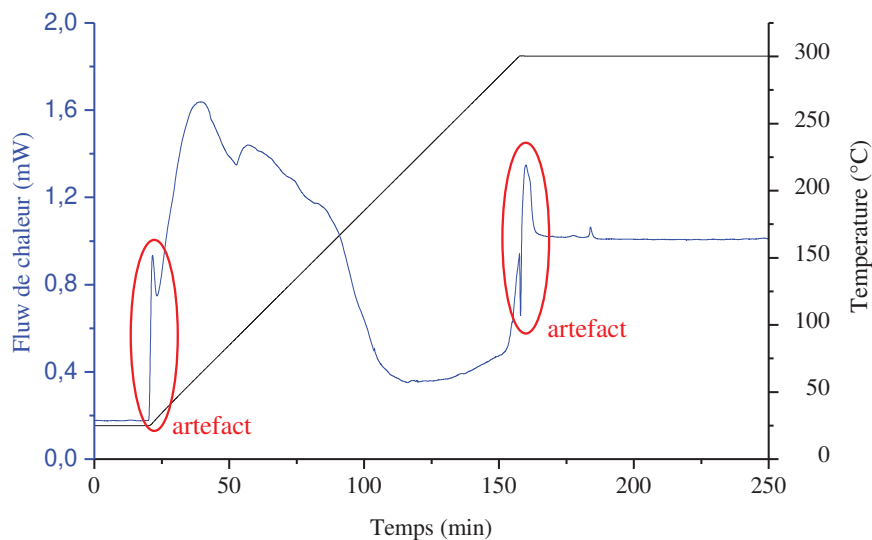
#### Déshydratation 2 :

- à 300°C (même procédure que la première déshydratation)

#### Hydratation 2 :

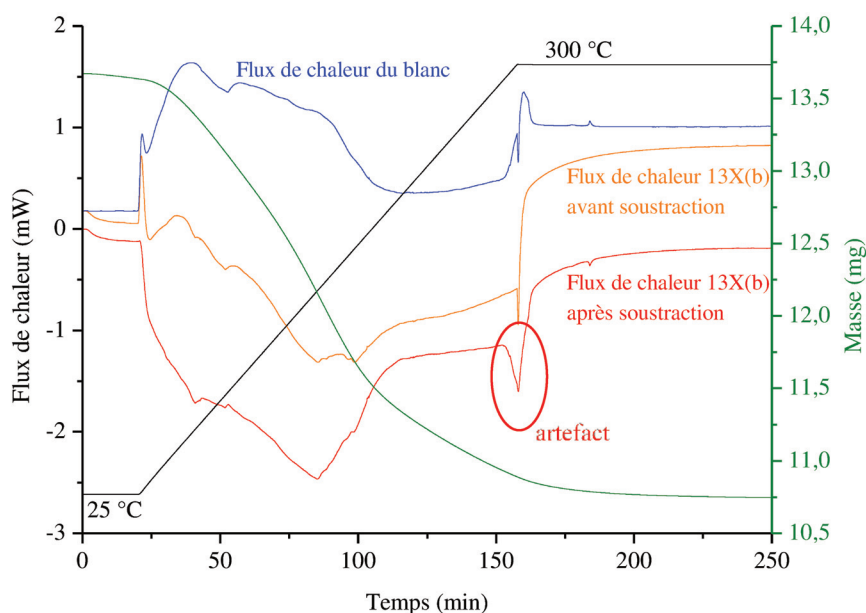
- 16 h à 25 °C (même procédure que la première hydratation).

Avec ce type d'appareillage, des artefacts peuvent être observés sur le signal du flux de chaleur au début et à la fin de la rampe de température. La figure 21 présente un exemple de blanc (déshydratation) réalisé dans les mêmes conditions que les analyses.



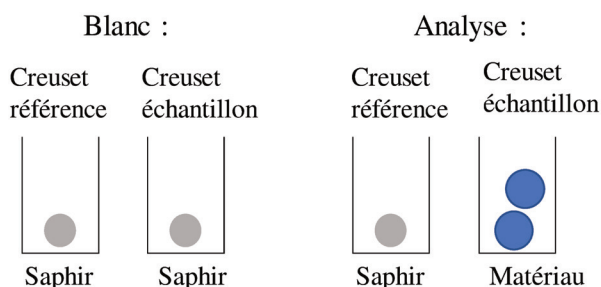
**Figure 21** : flux de chaleur du blanc lors de l'étape de déshydratation.

Si l'artefact du blanc et celui de l'analyse ne correspondent pas, la soustraction ne permet donc pas d'annuler ce phénomène. Cela impacte directement la courbe du flux de chaleur et donc la quantité de chaleur déterminée après intégration pour la déshydratation. Cet effet est particulièrement visible dans le cas où le matériau ne serait pas complètement déshydraté à la fin de la rampe de température. Dans ce cas, l'artefact se trouve confondu avec le signal du flux de chaleur. Après soustraction du flux de chaleur du blanc, le signal du flux de chaleur de la zéolithe 13X(b) présente encore un artefact à la fin de la rampe (figure 22).



**Figure 22 :** comparaison des signaux du flux de chaleur du blanc et de 13X(b) durant la déshydratation 2.

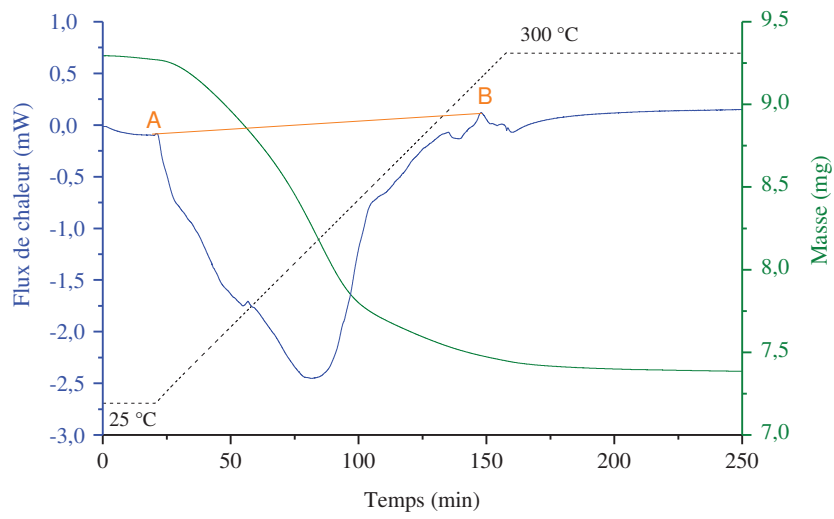
Afin de réduire l'artefact sur le signal du flux de chaleur au début et à la fin de la rampe de température, des saphirs ont été utilisés. Ces saphirs permettent un équilibrage des masses dans les creusets référence et échantillon entre le blanc et l'analyse. Le but étant d'annuler l'artefact après soustraction du signal du flux de chaleur par celui du blanc. Ces saphirs sont inertes et pèsent environ 10 mg chacun. Un blanc a été réalisé avec un saphir dans chaque creuset avant l'analyse. Lors de l'analyse de l'échantillon, le saphir dans le creuset référence est remplacé par le matériau (figure 23).



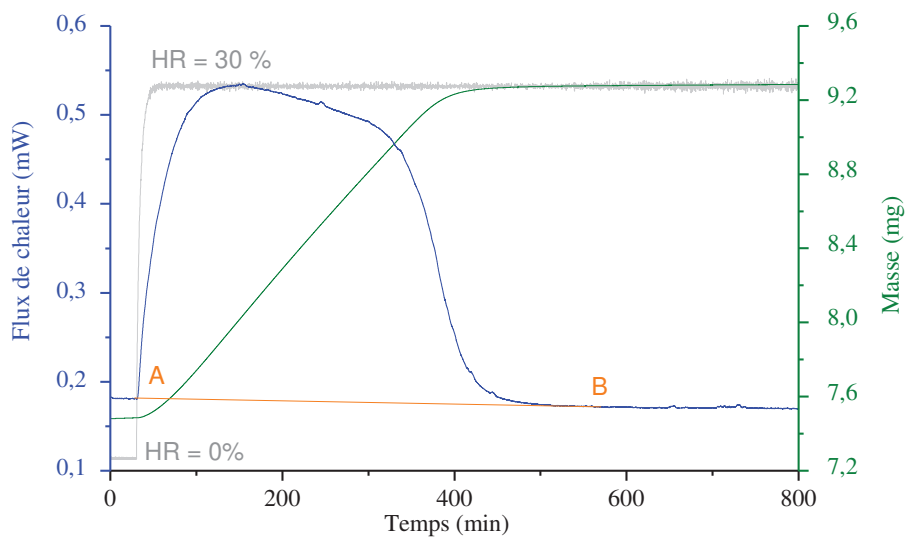
**Figure 23 :** représentation schématique des analyses de blanc des échantillons

Dans le cas de la déshydratation, comme expliqué précédemment, le signal du flux de chaleur obtenu est corrigé en le soustrayant par le flux de chaleur du blanc. Après intégration linéaire du signal du flux de chaleur (ligne orange entre les points A et B de la figure 24) la quantité de chaleur stockée en  $\text{kJ kg}^{-1}$  est obtenue.

Les matériaux rapportés dans la publication III sont saturés en eau à la fin des étapes d'hydratation. Le signal obtenu est intégré linéairement (sans soustraction au préalable du blanc) afin d'obtenir la chaleur libérée lors de l'hydratation en  $\text{kJ kg}^{-1}$ . La figure 25 montre un exemple d'intégration pour l'hydratation 2 de la zéolithe  $\text{LiX(b)@Mg}$ .



**Figure 24** : courbes obtenues par TG-DSC lors de la déshydratation 2 de LiX(b)@Mg



**Figure 25** : Courbes obtenues par TG-DSC lors de l'hydratation 2 de LiX(b)@Mg

## Références Bibliographiques

- [1] A.R. Passos et al., High surface area hierarchical porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by the integration of sol-gel transition and phase separation, RSC Advances **2016**, 6 57217-57226. <https://doi.org/10.1039/C6RA11477F>.
- [2] L. Silvester et al., Fine Tuning of the physico-chemical properties of a MIL-53(Al) type – Mesoporous alumina composite using a facile sacrificial-template synthesis approach, Microporous and Mesoporous Materials **2020**, 306 110443. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110443>.
- [3] S. Brunauer et al., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, Journal of American Chemistry Society **1938**, 60 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [4] A.J. Lecloux et al., Texture of Catalysts, Catalysis: Science and Technology **1981**, 2 171-230, Springer, Berlin.
- [5] B.C. Lippens et al., Studies on pore systems in catalysts: V. the t method, Journal of Catalysis **1965**, 5 319-323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6).
- [6] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Techniques de l'ingénieur **1996**. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p1080>.
- [7] J. Frayret et al., Paucot, ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie optique, Techniques de l'ingénieur **2012**. <https://doi.org/10.51257/a-v2-p2719>.
- [8] J. Canivet et al., Structure-property relationships of water adsorption in metal-organic frameworks, New Journal of Chemistry **2014**, 38 3102-3111. <https://doi.org/10.1039/C4NJ00076E>.
- [9] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Techniques de l'ingénieur **2017**. <https://doi.org/10.51257/a-v3-p865>.
- [10] F. Louchet, Microscopie électronique en transmission. Transmission conventionnelle et balayage en transmission. Techniques de l'ingénieur **1988**.
- [11] N. Platzter et al., Résonance magnétique nucléaire – Aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur. <https://doi.org/10.51257/a-v4-p2880>.
- [12] E.R. Andrews et al., Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation, Nature **1959**, 183 1802-1803. <https://doi.org/10.1038/1831802a0>.
- [13] E. Wirth et al., Thermogravimétrie, Techniques de l'ingénieur **2014**. <https://doi.org/10.51257/a-v3-p1260>.
- [14] J. Grenet et al., Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), Techniques de l'ingénieur **2010**. <https://doi.org/10.51257/a-v1-p1205>.



## **Chapitre III**

**Etude de la sorption d'eau et de stockage de chaleur dans des matériaux fumarate d'aluminium MOF imprégnés par du  $\text{CaCl}_2$**

### **Publication I**

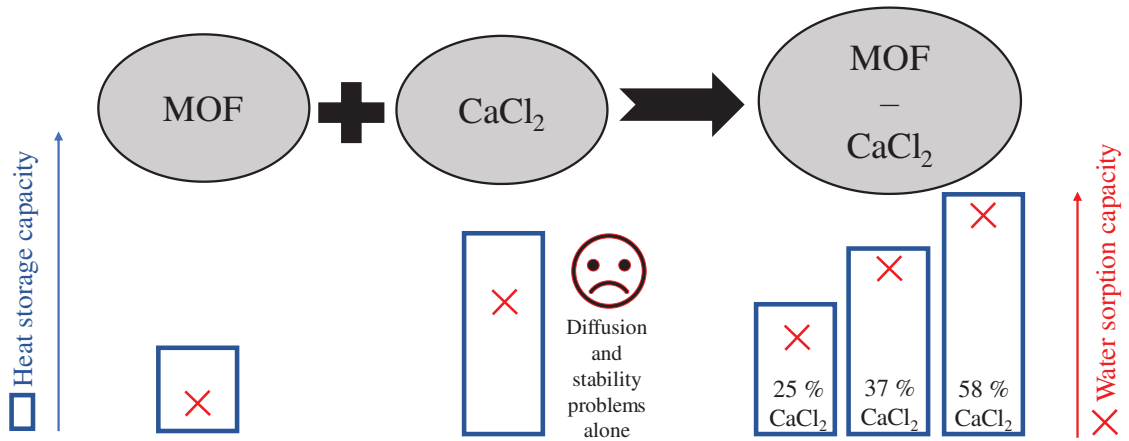
## Résumé

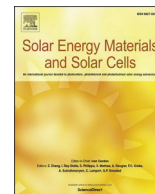
L'utilisation de Metal-organic frameworks (MOFs) en tant que matrice poreuse de matériaux composites pour le stockage thermo-chimique de la chaleur est particulièrement prometteuse. Les matériaux composites basés sur l'imprégnation d'un matériau poreux par un sel permettent d'améliorer les propriétés des matériaux utilisés telles que les capacités de stockage en eau et de chaleur ainsi que la stabilité. Sa forte hydrophilicité, son excellente stabilité, son procédé de synthèse respectueux de l'environnement et sa disponibilité font du fumarate d'aluminium un candidat intéressant.

Dans ce contexte, le but de ce chapitre est d'étudier l'impact de l'incorporation de  $\text{CaCl}_2$  dans la matrice hôte fumarate d'aluminium sur (1) les propriétés structurales et texturales (2) l'hydrophilicité/hydrophobicité, (3) les capacités de stockage (4) les cinétiques d'hydratation et de déshydratation.

Pour ce faire, le fumarate d'aluminium a été imprégné par 25, 37 ou 58 %massique de  $\text{CaCl}_2$ . La matrice poreuse ainsi que les trois composites correspondants ont été caractérisés par isothermes d'adsorption/désorption d'azote et d'eau, par DRX, par microscopie électronique à balayage. L'impact du dépôt de sel sur les propriétés physico-chimiques des composites a pu être mis en évidence. Les propriétés de stockage/libération d'eau et de chaleur ont été étudiées par analyse thermogravimétrique (TG) couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et à un générateur d'humidité pendant deux cycles successifs d'hydratation/déshydratation. Une augmentation graduelle des capacités de stockage d'eau et de chaleur en fonction de la quantité de sel déposée a été obtenue. La cinétique d'hydratation des matériaux a été étudiée en appliquant un pseudo modèle du premier ordre aux données de thermogravimétrie. Les méthodes d'Ozawa et de Kissinger ont été utilisées afin d'étudier l'impact de l'ajout de sel sur l'énergie d'activation de la déshydratation.

Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'une publication : « water sorption and heat storage in  $\text{CaCl}_2$  impregnated aluminium fumarate MOFs » parue dans le journal *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 231 (2021) 111332, et donnée ci-après.





## Water sorption and heat storage in CaCl<sub>2</sub> impregnated aluminium fumarate MOFs

Quentin Touloumet<sup>a</sup>, Lishil Silvester<sup>b</sup>, Laurence Bois<sup>b</sup>, Georgeta Postole<sup>a,\*\*</sup>, Aline Auroux<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France

<sup>b</sup> Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, LMI, F-69622, Villeurbanne, France

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Thermochemical heat storage  
MOF  
Aluminium fumarate  
Calcium chloride  
Water sorption  
Calorimetry

### ABSTRACT

Composite materials based on aluminium fumarate (AF) and CaCl<sub>2</sub> have been developed for the storage of energy from renewable and waste sources. Composite Salt-Porous Matrix (CSPM) was synthesized by impregnating aluminium fumarate MOF host matrix with various relative CaCl<sub>2</sub> salt contents (25–60 wt%). The resulting CSPMs were fully characterized by X-ray diffraction, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O sorption isotherms at –196 and 25 °C, respectively, scanning electron microscopy and thermal analysis. The high surface area of the AF matrix (959 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) drastically decreases upon the addition of salt, to about 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. The heat storage performance of the composites was found to depend on the added amount of salt to the MOF matrix, with higher amounts of salt leading to better performance. The maximum water sorption capacity of 0.68 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>, coupled with a high heat of water sorption (1840 kJ kg<sup>-1</sup>), makes these composites interesting when used at a rehydration level not exceeding CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O to avoid any deliquescence and washing out of the salt. A kinetic study of the hydration demonstrated that salt deposition increases the water sorption rate in comparison with the host matrix. Moreover, the impact of salt deposition on the activation energy of dehydration of the host matrix was also determined by applying integral isoconversional methods.

### 1. Introduction

One of the key issues around climate change and its environmental and socio-economic impacts is the strong dependence of our society on fossil fuels (~80% of the primary energy sources in the world) [1]. The transportation sector is the main consumer of primary energy (33%), followed by industry (31%) and residential (20%) uses [2]. In the European Union, heating and cooling account for half of the total final energy demand [3]. Generally, the recovery and storage of heat from waste sources (e.g. heat from engine exhaust gases, industrial waste heat, ...) and the use of sustainable renewable energy would contribute to decrease dependency on fossil fuels and help lower the carbon footprint. However, the use of such energy sources for heating and cooling is very low, despite of their high potential in terms of energy storage. Renewable energies (wind, solar ...) although clean, abundant and decentralised, require storage systems due to their intermittent character, often offering their highest potential during low demand periods [4]. Because thermal energy dominates the final energy use, thermal energy storage is an attractive technology in order to transfer surplus

energy from waste heat and/or renewable energy sources and release it at times of high demand. It presents the advantage of a wide range of storage possibilities (sensible [5], latent [6], and thermochemical [7] heat storage) with storage periods ranging from minutes to months [8].

Thermochemical heat storage (TCHS) systems are one of the most promising technology among the available heat storage mechanisms due to their ability to achieve a high storage density (even with low temperature variations) over long time periods [9–12]. The basic configuration and operation of TCHS are well described in the literature [13–15]. Briefly, TCHS implies the use of physical or chemical bonds to store energy and operates via reversible sorption (e.g. solid/gas) reactions. TCHS systems mostly use a salt hydrate as thermal energy storage medium and water as reactive gas. During the charging process, heat (solar or low grade waste heat) is supplied to a TCHS material that decomposes into its two components, *sorbent* and *sorptive*, via an endothermic reaction. During the discharging process, the *sorbent* and *sorptive* react via an exothermic reaction that releases the stored heat [4,16]. Salt hydrates are environmentally safe, have a low cost, and present high affinity for water providing a suitable heat storage capacity for TCHS

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [georgeta.postole@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:georgeta.postole@ircelyon.univ-lyon1.fr) (G. Postole), [aline.auroux@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:aline.auroux@ircelyon.univ-lyon1.fr) (A. Auroux).

<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111332>

Received 5 February 2021; Received in revised form 24 June 2021; Accepted 11 August 2021

Available online 18 August 2021

0927-0248/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

applications. However, most of the salt melts congruently with the formation of less hydrated forms, leading to an irreversible process and a continuous decrease in storage efficiency [17]. This phenomenon is also associated with agglomeration of the salt and washing out of active materials during TCHS use [11,18].

To overcome this main issue, water stable microporous and mesoporous adsorbents such as silica, alumina, zeolite, expanded vermiculite, aerogel, silico-aluminophosphates have been widely studied as heat storage materials [7,19–21]. The hydrophilic character, high affinity for water vapor, and large water sorption capacity at low relative humidity make silica gels promising candidates [22,23]. Microporous zeolites 3A, 4A, faujasites X and Y and alkali/alkaline earth metal modified zeolites have all been reported to be promising materials due to high water capacities at low relative pressure (0.05–0.3) and a high thermal stability. Jänchen et al. [19] reported sorption capacities of 0.24 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> and 0.19 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> for Li-X and Na-X, respectively, while zeolite 4A showed a water sorption capacity of 0.22 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> [24]. Furthermore, the water sorption and heat storage capacities of different classes of materials such as aluminophosphates (AlPOs) and silicoaluminophosphates (SAPOs) have also been investigated [20,25]. The good thermal stability over successive hydration/dehydration cycles of these materials represents the main advantage for their use as component in thermochemical heat storage systems [26]. However, porous adsorbents have relatively low water sorption capacities compared to hygroscopic salts, and poor energy storage properties [27–30].

Aiming to overcome the issues of both classes of materials for TCHS applications, composite materials have been developed comprising hygroscopic salt hydrate inside a porous adsorbent solid as host matrix (CSPM, Composite Salt-Porous Matrix) [31–34]. Such composites take advantage of a combination of different water sorption mechanisms: heterogeneous adsorption on the host matrix surface, chemical reaction between salt and water to form hydrates, and liquid absorption by salt aqueous solution inside the pores [32]. Hence, the addition of salt hydrates to a porous matrix increases both the quantity of sorbed water and the heat storage capacity of the CSPM material.

Typical hygroscopic salt hydrates that can be incorporated into the porous host matrix include LiCl, SrBr<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> [8]. CaCl<sub>2</sub> is able to absorb water molecules at room temperature, to release water when heated providing high energy storage performances [33–35]. Composite materials containing calcium chloride exhibit the highest storage capacities [36] and seem to be the most promising candidates among the different salt hydrates used for thermal storage applications [37,38]. In particular, several composite materials containing CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O salt have been investigated in heat storage applications. Jabbari-Hichri et al. [37] reported that silica gel impregnated by 13.8 wt% of CaCl<sub>2</sub> has a dehydration enthalpy and a water sorption capacity of 746 kJ kg<sup>-1</sup> and 0.27 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>, respectively. Also, 14.0 wt% CaCl<sub>2</sub> impregnated mesoporous alumina composite has shown a dehydration enthalpy of 576 kJ kg<sup>-1</sup> and a water sorption capacity of 0.17 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>. Ristic et al. [39] demonstrated that the impregnation of mesoporous iron silicate (FeKIL2) with CaCl<sub>2</sub> triples the water sorption capacity of the support at high relative water vapor pressure.

Recently, Metal-Organic Frameworks (MOFs), a new type of porous materials, have gained much attention [40,41]. These materials are crystalline inorganic-organic hybrid materials, composed of inorganic metal ions or metal clusters linked by organic ligands through coordinate bonds [42]. MOFs have been successfully employed in applications such as catalysis [43], gas storage [44,45] and drug delivery [46] thanks to their high surface area [47], low density, milder synthesis conditions and tunable properties [48–50]. These specific properties can make MOFs promising host porous materials for water and heat storage because they can surpass classical porous matrices like zeolites and silica gels in water sorption capacity. A metal-organic framework was firstly proposed as a solid adsorbent in heat transformation cycles for refrigeration, heat pumping, and heat storage by Henninger et al. [51] in 2009. Since then, a series of MILs (Materials from Institut Lavoisier)

have been investigated for water sorption applications [53–55]. Kaskel and coworkers [52] reported that mesoporous MIL-100 (Fe) and MIL-101 have a water sorption capacity of 0.65 and 1.02 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>, respectively. Permyakova et al. [53] studied the water sorption and heat storage capacities of CaCl<sub>2</sub> impregnated MIL and UIO (Material from University of Oslo) composites. They reported that the increase of salt content in MOFs significantly enhances the water adsorption and the energy storage capacities. Shi et al. [54] determined that hydrophilic MOF based composite (MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H/CaCl<sub>2</sub>) has higher water sorption capacity (0.6 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>) and a higher heat storage capacity (1274 kJ kg<sup>-1</sup>) compared to pure host matrix MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H (0.43 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> and 694 kJ kg<sup>-1</sup>). Among various MOFs used in thermochemical heat storage, aluminium fumarate has gained attention due to its high hydrophilicity, excellent multicycle stability, the lack of harmful components (heavy metal or critical organic compounds) and environmentally friendly synthesis route [55]. The possibility of a large scale production due to an easy and reproducible synthesis process also offers an important advantage [56]. The structure is made of infinite Al–OH–Al chains connected by fumarate linker. Aluminium fumarate 3D structure consists of [Al(OH)(O<sub>2</sub>C–CH=CH–CO<sub>2</sub>)] with rhombohedral channels [57]. Also, the microporous structure of aluminium fumarate facilitates continuous pore filling with water while avoiding irreversible capillary condensation [58–60].

The present paper deals with a first attempt to use aluminium fumarate as a host matrix for calcium chloride, for thermochemical heat storage system applications. The impact of salt deposition on the structural and morphological properties and the hydrophilicity/hydrophobicity balance are investigated. The water and heat storage performances of the materials have been analysed using thermogravimetry (TG) coupled with differential scanning calorimetry (DSC) during two successive hydration/dehydration cycles. Furthermore, kinetic models have been applied to the experimental hydration and dehydration in order to get a better understanding of the impact of salt loading on sorption and desorption behaviours.

## 2. Experimental section

### 2.1. Materials synthesis

Aluminium chloride (AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), fumaric acid and CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (in fact, CaCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O with  $x \geq 2$  because of the hygroscopic character of CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) used in this study were purchased from Alfa Aesar. Aluminium fumarate (AF) was prepared according to the procedure already reported by El-Sayed et al. [59] and Teo et al. [57]. 0.36 g of AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and 0.33 g of fumaric acid were dissolved in DMF (5 mL) before the mixture was heated in an autoclave at 150 °C for 15 h. The product was then separated by centrifugation, washed three times in ethanol, dried overnight at 80 °C and heated at 200 °C for 2 h.

The incorporation of CaCl<sub>2</sub> into the prepared AF matrix was performed by successive impregnations. In detail, 0.25, 0.50, and 1.5 mL of 1 M CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O solution in ethanol were added (in 0.25 mL steps) at room temperature to 0.1 g aluminium fumarate powder. Evaporation of ethanol was carried out between each step. Then, the CaCl<sub>2</sub>-loaded AF composites were dried at 100 °C overnight. The loaded masses of CaCl<sub>2</sub> into AF, as determined by chemical analysis, were 25, 37 and 58 wt%. Hereafter, the three synthesized composites are named as AF-Ca<sub>1</sub>, AF-Ca<sub>2</sub> and AF-Ca<sub>3</sub> for 25, 37 and 58 wt% CaCl<sub>2</sub> content, respectively. To remove CaCl<sub>2</sub> from the AF, the composite was placed in water under stirring at room temperature, filtered from the solution and dried.

### 2.2. Material characterisation

The textural properties were determined from nitrogen adsorption/desorption isotherms obtained at –196 °C using a BelsorpMini (Bel Instruments, Japan) apparatus. Prior to experiments, the solids (about 0.08 g) were outgassed at 150 °C for 4 h in secondary vacuum. The

specific surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) were derived from the BET (Brunauer – Emmett – Teller) standard equation, using a method adapted for microporous compound (norm iso 9277). Total pore volume was estimated by converting the adsorption amount of liquid nitrogen into volume at a relative pressure of 0.98. The mesoporous volume was calculated from the adsorption branch of the isotherms using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method between  $P/P_0 = 0.42$  and 0.96.

In order to further characterize textural and sorption properties of the studied TCHS materials, water vapor sorption isotherms were measured using a Micromeritics 3 Flex apparatus. Between 0.110 and 0.150 g of solid, previously outgassed at 150 °C for 3 h, were used. For obtaining the isotherms, the samples were kept at a constant temperature of 25 °C with a relative humidity ranging from 0 to 98%. The quantity of water uptake is expressed in kg of water vapor per kg of sample as a function of  $P/P_0$  at 25 °C.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were collected at room temperature, under air, using a PANalytical Xpert Pro diffractometer (The Netherlands,  $\text{CuK}\alpha$  radiation at 1.54 Å). Diffractograms were collected at  $2\theta$  between 5 and 45° with steps of 0.016°. Phase identification was performed using the Basolite A520™ (commercial aluminium–fumarate MOF from BASF SE) diffraction pattern taken in the Cambridge university CSD database (identifier: DOYBEA).  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  patterns came from the HighScore data base (respectively JCPDS: 01-070-0385 and 01-072-1015).

Chemical analyses of calcium were performed using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP–OES) with an ACTIVA spectrometer from Horiba JOBIN YVON. In order to dissolve them completely, the samples were treated with a mixture of inorganic acids ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HNO}_3$ ) at 300 °C. The expected errors on the ICP–OES device are estimated at  $\pm 2\%$ . In order to evaluate the analysis reproducibility, the Ca content was determined twice for each composite, at different times, on the same sample batch. The found error is of  $\pm 2.4\%$ .

The morphology of the solids was studied by scanning electron microscopy (SEM) on a Zeiss Merlin Compact microscope (Centre Technologique des Microstructures de l'Université de Lyon) operating at 2 kV and equipped with an energy-dispersive X-ray (EDX) spectrometer. EDX analyses were performed on about 10 different areas.

### 2.3. Measurements of heat and water storage properties

The water sorption and heat storage/release capacities of the materials were measured using a thermogravimetric analyser (TG) coupled to a differential scanning calorimeter (DSC) (Setaram SENSYS EVO TG-DSC) and a humidity generator (Setaram WETSYS). The thermogravimetric investigations (with a measuring range of  $\pm 200$  mg and a resolution of 0.02  $\mu\text{g}$ ) made it possible to determine the mass evolution versus time and temperature and the quantity of sorbed/desorbed water. The sorption equilibrium was considered to be achieved when a weight change of less than 0.5% was measured over two consecutive 10 min intervals. In addition to the water uptake measurements using TG, the amount of heat stored/released during the sorption processes was simultaneously determined from DSC (heat flow) curves. Since the aim was to test the composites under conditions as close as possible to those used in open heat storage systems, the experiments were carried out at atmospheric pressure under dry/humid air flow (air 5.0, purity 99.999%,  $\text{H}_2\text{O} < 5$  ppm). The humidity ratio was measured with a precision of  $\pm 0.3\%$  RH. The air gas flow rate in all measurements was set to 20  $\text{mL min}^{-1}$ , bath and gas temperature in the humidity generator were set to 40 °C, the humidity ratio was 30% RH (corresponding to 0.96 kPa pure water vapor pressure at 25 °C), and around 8 mg of sample was used to carry out the dehydration/hydration experiments. The procedure used to evaluate the storage properties consisted of the following steps: (1) The fresh solid, placed in an open quartz cell, was dehydrated under dry air flow at 150 °C for 3 h (the temperature ramping from 25 to 150 °C being performed with 2 °C  $\text{min}^{-1}$ ), in order to ensure that the different materials were in the same initial state at the

beginning of the study. (2) After cooling to room temperature under the same gas atmosphere, the first hydration cycle was performed at 25 °C by switching from dry to humid air flow which was maintained for 16 h, in order to hydrate the materials under conditions similar to those in applications. (3) After 16 h, the gas flow was switched back from humid to dry air, still at 25 °C, and the first two steps repeated for the next dehydration/hydration cycle. The second hydration step was used to study the water uptake kinetics. The samples were used in the powder form with particles size fraction of 0.1–0.5  $\mu\text{m}$ . Since the sample weight affects the water loading rate during rehydration (preliminary investigations, not shown), the same amount of samples has been used in order to compare the kinetics of different materials. Fitted curves and kinetic parameters were determined using the BoxLucas1 model in Origin. Studied materials fitted curves contained 10000 points in order to determine as precisely as possible the kinetic parameter. The study here focused on the relative comparison of the composites synthesized with regard to salt loading.

The dehydration temperature of 150 °C was selected in order to match the main sources of waste heat in industry, such as exhaust gases, steam condensate, cooling water, and drying, baking or curing ovens [61]. It also matches the functioning temperature of the solar-thermal tube collectors used to warm up the air necessary to dry up the storage material in a real system [29,37]. The hydration step using the aluminium fumarate-based composites resulted in a flat DSC peak, and the signal did not return to the initial base line even after 16 h. Due to the difficulties in accurately integrating such a signal, the enthalpy values obtained from dehydration cycles were used instead to determine the heat stored in the composites. The measured heat flow was corrected by subtracting the heat flow signal of a blank test (performed under the same conditions with empty crucibles prior to the measurements). The linear integration of the resulting heat flow signal was used to determine the heat in  $\text{kJ kg}^{-1}$ . The estimated error on the dehydration heat values was around  $\pm 20$   $\text{kJ kg}^{-1}$ . The second dehydration step was also performed at different heating rates (2, 4, 6 and 8 °C  $\text{min}^{-1}$ ) in order to determine the apparent dehydration activation energy by using Kissinger and Ozawa methods [62,63].

The evolution of the weight of the material during the second dehydration cycle was obtained by the Eq. (1). The amount of water sorbed at a given time by the dry composites was obtained with Eq. (2) while the water sorption capacity (SC) was determined with Eq. (3):

$$W = \frac{W_{(t)}}{W_{\text{hyd}}} \quad (1)$$

$$Y = \frac{(W_{(t)} - W_{\text{dehyd}})}{W_{\text{dehyd}}} \quad (2)$$

$$\text{SC}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(W_{\text{hyd}} - W_{\text{dehyd}})}{W_{\text{dehyd}}} \quad (3)$$

where  $W_{(t)}$  represents the weight of the material measured at time  $t$ ,  $W_{\text{hyd}}$  is the weight of the wet adsorbent as measured after the first hydration step, and  $W_{\text{dehyd}}$  is adsorbent weight after the second dehydration step (dry state). The employed procedure allows to compare samples with the high salt amounts.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural and textural properties

The physico-chemical characteristics of all materials were determined by surface area and pore volume measurements, chemical analyses, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

The  $\text{CaCl}_2$  contents, specific surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ), mesoporous ( $V_{\text{meso}}$ ) and total pore ( $V_{\text{porous}}$ ) volumes are summarized in Table 1. Fig. 1 presents the  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms of all the solids. Pure

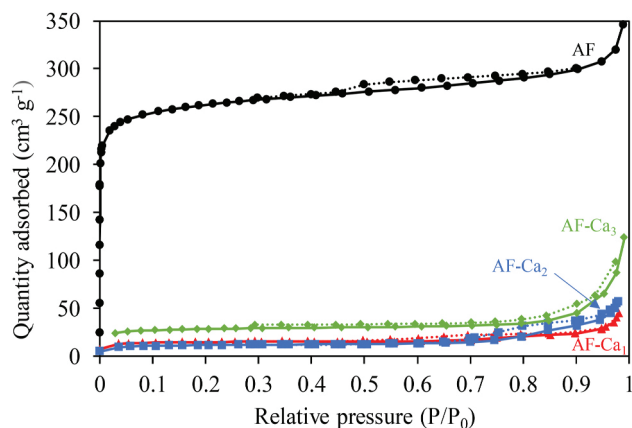
**Table 1**  
Physico-chemical characteristics of host matrix and corresponding composites.

Sample	CaCl <sub>2</sub> content (wt.%) <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>porous</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
AF	0	959	0.54	0.07
AF-Ca <sub>1</sub>	25	57	0.07	0.03
AF-Ca <sub>2</sub>	37	44	0.08	0.06
AF-Ca <sub>3</sub>	58	107	0.18	0.08

<sup>a</sup> Values determined using cation (wt.%) content determined by ICP-OES.

<sup>b</sup> Determined from BET equation.

<sup>c</sup> Determined from BJH method applied to the adsorption branch of the isotherm.



**Fig. 1.** N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of studied materials.

aluminium fumarate (AF) possesses a high specific surface area (959 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), which is consistent with data already published [59,64]. It shows a type I isotherm that is characteristic of microporous materials according to the I.U.P.A.C. classification [65]. Indeed, the adsorption isotherm is characterized by a rapid increase of the amount of gas adsorbed at low equilibrium pressures ( $P/P_0 = 0.02$ ) which indicates the existence of a large number of micropores with a diameter lower than 2 nm. The following slow and continuous increase of the amount of N<sub>2</sub> adsorbed and the light hysteresis loop observed at  $P/P_0 > 0.5$  disclose the emergence of a small number of narrow mesopores. The condensation of N<sub>2</sub> into the pores takes place at  $P/P_0 > 0.9$ . From Table 1, the AF sample presents high percentage (~87%) of microporous volume with respect to the total porous volume.

It can be noticed that introducing CaCl<sub>2</sub> to AF MOF induced a drastic decrease of the specific surface area and pore volume for all composites, as illustrated in Table 1. The significant reduction in the available pore volume could be caused by the salt accommodation inside the pores of the host material. Considering the pore volume of the matrix, the salt content in the composite (as determined by chemical analysis) and assuming that the salt occupies the difference of pore volume between the matrix and composite, the composite pore volume can be extracted from the Eq. (4) [66]:

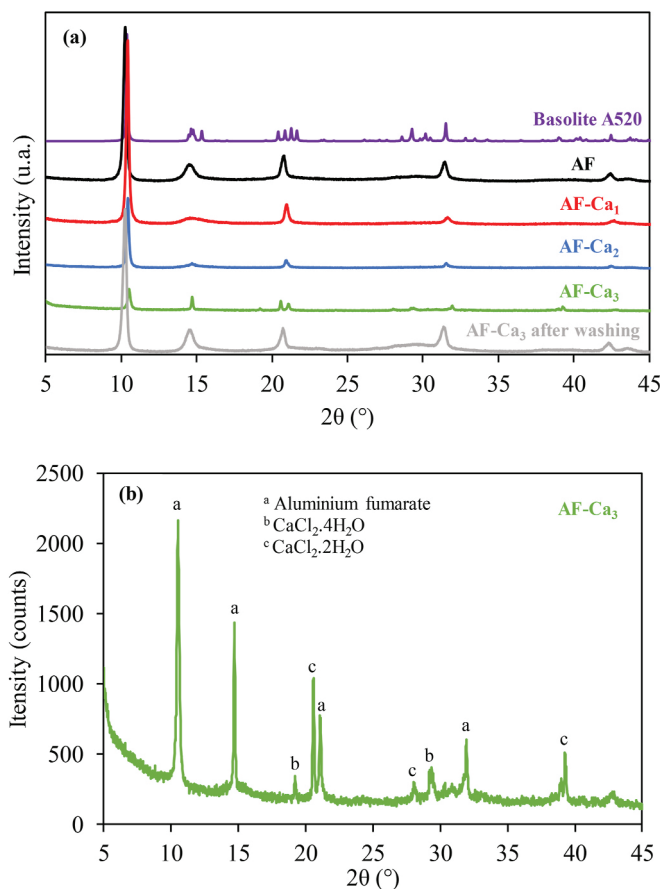
$$\text{CaCl}_2 \text{ content (CA)} = \frac{V_{\text{pmatrix}} - V_{\text{pcomposite}}}{V_{\text{pmatrix}} + \frac{1}{\rho_{\text{salt}}}} \quad (4)$$

where  $V_p$  is the pore volume and  $\rho_{\text{salt}}$  the density of anhydrous CaCl<sub>2</sub> (2.15 g cm<sup>-3</sup> [27]). According to this equation, empty pore volumes should be 0.29 and 0.17 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> for the AF-Ca<sub>1</sub> and AF-Ca<sub>2</sub> composites, respectively and should correspond to a water sorption capacity of 0.29 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> and 0.17 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>, respectively. The measured empty pore volumes (0.07 and 0.08 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> for the AF-Ca<sub>1</sub> and AF-Ca<sub>2</sub>, respectively, Table 1) in the composites are not consistent with the theoretical values. It is likely that part of the host material pores is occupied by the introduced salt and thus, the salt is blocking the access

and dramatically decreasing the N<sub>2</sub> adsorption capacity (Fig. 1). This indicates that the deposited salt in AF-Ca<sub>1</sub> and AF-Ca<sub>2</sub> is not located only inside the AF porosity but also in the inter-particle space of AF particles. Surprisingly, higher specific surface area and pore volume were found for AF-Ca<sub>3</sub> in comparison with those of the two other CSPMs, in spite of the highest salt loading. This can be explained by the bad dispersion of CaCl<sub>2</sub>, located on the outer surface of the matrix instead to be located in the AF porosity leaving some host material pores access free. Besides, in Fig. 1 the tailing of hysteresis loop in the N<sub>2</sub> adsorption/desorption curves of this composite may arise from the formation of porous plugs in the pores of AF caused by impregnated salts.

Fig. 2 shows the diffractograms of all synthesized solids along with the commercial Basolite A520™ (the aluminium fumarate marketed by BASF SE) as reference. The X-ray diffraction pattern of pure aluminium fumarate (AF) displays an intense peak at  $2\theta = 10.3^\circ$  and four well-resolved ones at  $14.7^\circ$ ,  $20.8^\circ$ ,  $31.5^\circ$  and  $42.5^\circ$ , which correspond to the intensity of Al ions in the aluminium fumarate structure. This result, in good agreement with the XRD pattern of Basolite A520™ and consistent with the diffraction patterns reported in the literature for aluminium fumarate MOF [55,57,64], shows that the AF matrix was properly synthesized with a stable structure.

Impregnating the AF matrix with CaCl<sub>2</sub> salt induced a small shift of the diffraction Bragg peaks of the host material to higher angles and the intensity of these peaks was decreased with increasing the CaCl<sub>2</sub> loading content. For the composite with the highest CaCl<sub>2</sub> content (58 wt% in AF-Ca<sub>3</sub>), the XRD characteristic peaks of the aluminium fumarate almost vanished. This could be explained by (i) an electronic density modification, (ii) a partial destruction of the AF structure or (iii) simply by an excess of salt [53]. Retention of the aluminium fumarate MOF porous



**Fig. 2.** XRD pattern of Basolite A520™ from Cambridge university database and experimental XRD patterns of AF, AF-Ca<sub>1</sub>, AF-Ca<sub>2</sub> and AF-Ca<sub>3</sub> (a) and identification of XRD peaks of AF-Ca<sub>3</sub> (b).

structure after introducing  $\text{CaCl}_2$  was evidenced by XRD patterns obtained after dissolving and removing calcium chloride (see for example AF-Ca<sub>3</sub> washed in Fig. 2). X-ray diffraction pattern was completely restored as the initial AF matrix. The guest salt located inside the host material porosity may also induce changes in the AF lattice parameters and a shift of the reflexion peaks towards higher  $2\theta$  (the rapid water sorption during the acquisition which induces a modification of the sample's thickness could also contribute to the observed shift). No diffraction peaks corresponding to  $\text{CaCl}_2$  were observed in the XRD patterns of AF-Ca<sub>1</sub> and AF-Ca<sub>2</sub> composites containing 25 and 37 wt% of salt, respectively. This could be explained by (i) the presence of highly dispersed  $\text{CaCl}_2$  with nanosized dimensions that are not detectable by XRD technique and are located on the surface and within the matrix porosity or (ii) the formation, due to the high environmental relative humidity, of an amorphous salt phase as reported by Shi et al. [54] and Courbon et al. [27]. The presence of  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  diffraction peaks in AF-Ca<sub>3</sub> (58 wt%  $\text{CaCl}_2$ ) suggests that a portion of salt particles is located at the outer surface of the aluminium fumarate (Fig. 2b).

The samples morphology was studied by SEM imaging (Fig. 3). Examples of EDX analyses for the synthesized AF-Ca<sub>x</sub> composites are given in Fig. S1 together with the Ca/Al ratios. Aluminium fumarate shows agglomerated flattened spherical shape particles of 100–500 nm

(Fig. 3a). The AF-Ca powders show different morphologies with the increase of the salt content. The AF-Ca<sub>1</sub> (Fig. 3b) presents similar morphology to that of AF and a homogeneous distribution of salt among the host matrix particles as determined by EDX analysis (Fig. S1a) giving a Ca/Al ratio (0.30–0.40 range) almost similar for all scanned areas of the composite. With increasing  $\text{CaCl}_2$  loading, such as AF-Ca<sub>2</sub>, a slightly more heterogeneous Ca/Al ratio (0.46–1.08 range) is determined which together with the formation of small agglomerates (Fig. 3c) accounts for a partial location of the salt particles within the interparticle pores of the host matrix. It is important to note that both AF-Ca<sub>1</sub> and AF-Ca<sub>2</sub> possess inter-cluster pores that can facilitate the diffusion of water vapor through the composite (Fig. 3b and c). The high amount of  $\text{CaCl}_2$  deposited on AF in AF-Ca<sub>3</sub> led to the formation of large salt aggregates on the MOF surface (Fig. 3d) and its heterogeneous distribution among the host material particles (Ca/Al ratio between 1.18 and 3.90, as shown by EDX analyses (Fig. S1c)). It is likely that the diffusion and location of the salt are affected and the host matrix pore volume is not completely accessible to the salt. It is noteworthy that the SEM micrograph of AF-Ca<sub>3</sub> after washing with water shows that the morphology of MOF crystallites is not altered by the salt loading (58 wt%, Fig. 3a and e) thus confirming that the host material structure does not undergo major changes which is consistent with the XRD results.

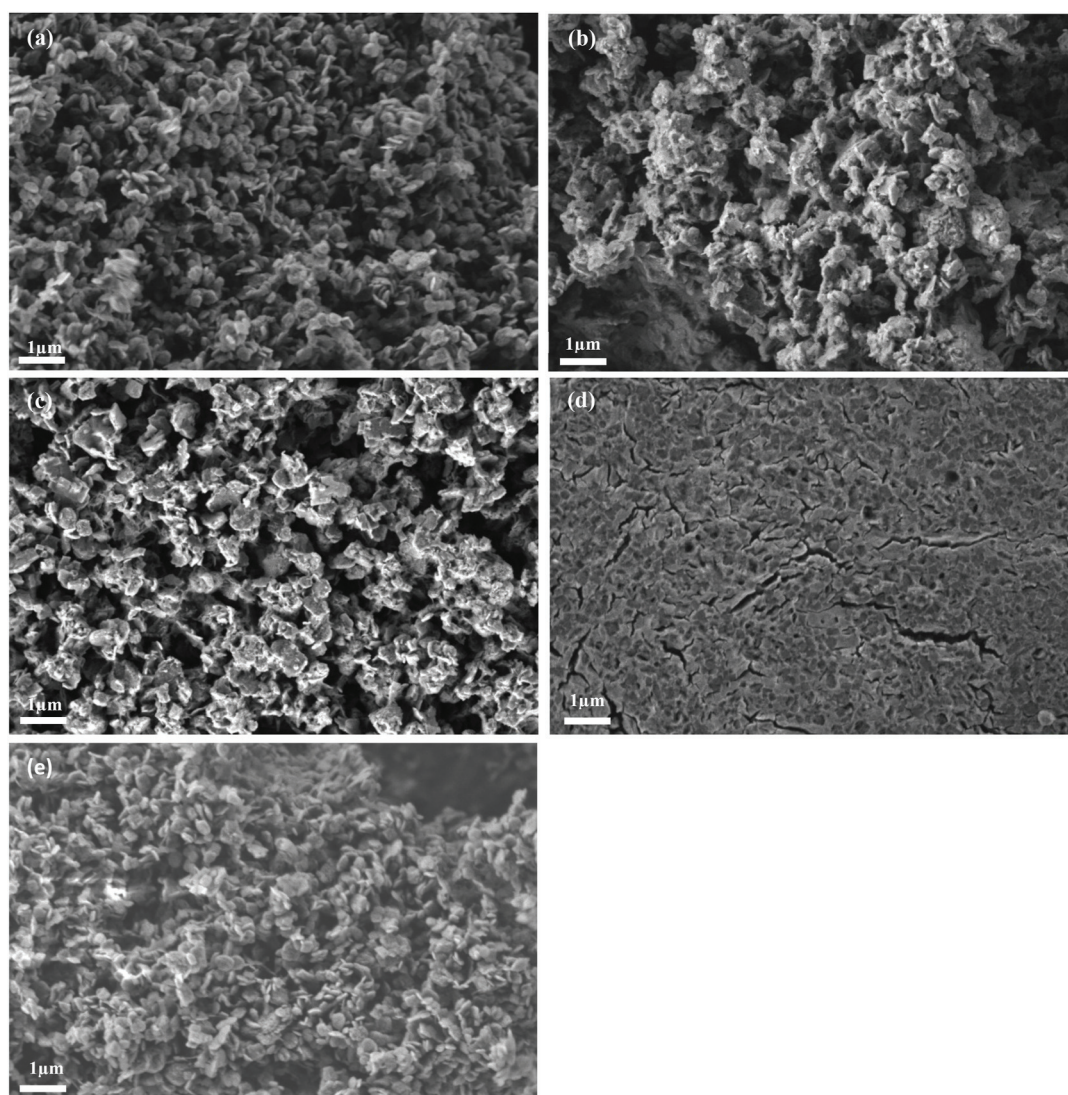


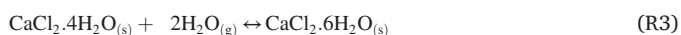
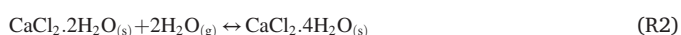
Fig. 3. SEM images of (a) AF, (b) AF-Ca<sub>1</sub>, (c) AF-Ca<sub>2</sub>, (d) AF-Ca<sub>3</sub> and (e) AF-Ca<sub>3</sub> after washing.



### 3.2. Water vapor isotherms

The water sorption isotherms obtained for AF and the corresponding AF-Ca<sub>x</sub> composites are shown in Fig. 4. The AF isotherms exhibit three stages of adsorption/desorption that are characteristic of an “S”-shaped isotherm. At  $P/P_0 < 0.2$ , AF showed extremely low adsorption capacity; at  $P/P_0$  between 0.2 and 0.3 an inflection point in the water uptake can be observed followed by a gentle rise between  $P/P_0 = 0.3$  to 0.9. The desorption isotherm has almost the same trend as the adsorption behaviour with a narrow hysteresis being observed at low pressures. Some residual water seems to be trapped in the AF porosity. The good reversibility of the desorption phenomenon may arise from the relatively rigid structure of AF MOF due to the fumarate conjugated system [57,67] and its predominant microporous character with pore diameters below 2 nm [60]. For thermochemical heat storage systems, the performance for water vapor adsorption at low RH is an important factor [68]. AF has short hydrophobic length ( $0 \leq P/P_0 \leq 0.2$ ), in agreement with previous reports [57], and can be employed in thermochemical heat storage systems working at RH values starting from 30%.

Water sorption isotherms of bulk CaCl<sub>2</sub> display two step-like increases at  $P/P_0$  of 0.11 and at  $P/P_0$  of 0.2 indicating the formation of calcium chloride hydrates, which is consistent with calcium chloride hydration/dehydration isotherms already reported in the literature [27, 69]. Courbon et al. [27] ascribed the first uptake step to the formation of CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (R1) while the formation of calcium chloride tetrahydrate (R2) takes place in a second step. The third uptake step at  $P/P_0 > 0.32$  is due to the formation of calcium chloride hexahydrate (R3) followed by progressive salt deliquescence and water absorption by the concentrated salt solution [70].



The formation of CaCl<sub>2</sub>·1/3H<sub>2</sub>O and CaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O hydration states [34, 70] was not observed in our experimental conditions (Fig. S2). It can be explained by a too high-pressure first dose of water vapor at low relative pressure which leads directly in the formation of the dihydrated calcium chloride.

The three CSPMs exhibit an increased water uptake compared to AF which is beneficial for future TCHS applications. Indeed, besides an increase at low relative pressure, hygroscopic salt deposition on aluminium fumarate also enhances exponentially the water sorption capacity at high relative pressure. Generally, the isotherm curves of CSPMs exhibit a combination of the sorption features of both host matrix and deposited salt. The AF-Ca<sub>1</sub> isotherm curve displays a slight increase

in the water uptake at  $P/P_0 = 0.15$  associated to the water sorption on surface hydrophilic sites related to the presence of CaCl<sub>2</sub>. The following gradual increase can be attributed to both AF pores filling and the formation of salt hydrates. By combining such hygroscopic salt and AF as host matrix, a water uptake of 1.18 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> is attained at high relative pressure ( $P/P_0 = 0.9$ ) in AF-Ca<sub>1</sub>, whereas AF has a water uptake of 0.43 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> at the same pressure. This significant improvement in water uptake capacity at high relative pressure is a characteristic of CSPMs [71] and can take place without significant salt deposition on the external surface of the matrix [72]. The water sorption isotherm of AF-Ca<sub>2</sub> shows a similar behaviour to AF-Ca<sub>1</sub> at low relative pressures ( $P/P_0 < 0.5$ ). However, at higher relative pressures ( $P/P_0 > 0.5$ ) the sorbed water uptake capacity is higher for AF-Ca<sub>2</sub> and increases exponentially to reach 1.97 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> at  $P/P_0 = 0.9$ .

Both composites present a minor irreversibility (i.e. the sorption and desorption branches do not match perfectly) which may arise from the weak flexibility of the AF framework. AF-Ca<sub>3</sub> with maximum salt loading displayed the highest water uptake capacity compared to the other composites in the whole range of relative pressure. The large water uptake of composites obtained at  $P/P_0 = 0.9$  may correspond to the water sorbed by the salt located outside composite pores. However, at low relative pressures up to of 0.32 (the thermochemical properties are studied here at 30% RH), this composite match or surpass CaCl<sub>2</sub> in water uptake. Contrary to its counterparts with lower amount of salt, AF-Ca<sub>3</sub> presents a significant hysteresis loop caused by the strong affinity of calcium chloride for water and the recrystallization steps. These results demonstrate that the salt content in the composites and the location of the salt have significant influence on the water sorption behaviour and performance.

The hydrophilicity/hydrophobicity balance of microporous solids (e.g. MOFs exhibiting different pore size, topology and surface functions) can be determined, as reported by Canivet et al. [73], by taking into account three quantitative indicators. Firstly, the Henry constant ( $K_H$ ) represents the affinity of water towards the solid surfaces and is determined by linear regression of the sorption isotherms at low relative pressure ( $P/P_0 < 0.1$ , using at least 3 data points, Figs. S3–S5). The second indicator is the relative pressure  $\alpha = P/P_0$  at which half of the total water uptake capacity is attained. This indicator is inversely proportional to the material hydrophilicity and is rather linked to the pore size distribution. Finally, the third indicator is the water uptake capacity (kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>) at  $P/P_0 = 0.9$ . Taking into account the combination of both physical and chemical sorption of water in the composites, only the former ( $K_H$ ) and the last indicators (water uptake capacity at  $P/P_0 = 0.9$ ) are given in Table 2. Furthermore, for relevant results, only the composite materials with a similar morphology to AF (i.e., AF-Ca<sub>1</sub> and AF-Ca<sub>2</sub>) are compared. A too high water uptake by CaCl<sub>2</sub>, at low relative pressures, in AF-Ca<sub>3</sub> does not allow the determination of Henry constant and thus a direct comparison with the other solids. The determined Henry constant of AF is of the same order as Al-MIL-53 ( $1.17 \times 10^{-6}$  mol g<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> [73]) presenting similar crystal structure with octahedral AlO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> units connected through 1,4-benzenedicarboxylate ligands. Besides, the value of the alpha indicator of AF ( $\alpha = 0.26$ ) also corresponds to those previously reported for other MOF hydrophilic materials (e.g.  $\alpha = 0.25$  for Ti-MIL-125) [73]. After salt impregnation, the composites are characterized by an enhanced surface affinity for water, as indicated by the evolution of the Henry constants ( $K_H = 2.0 \times 10^{-6}$  mol

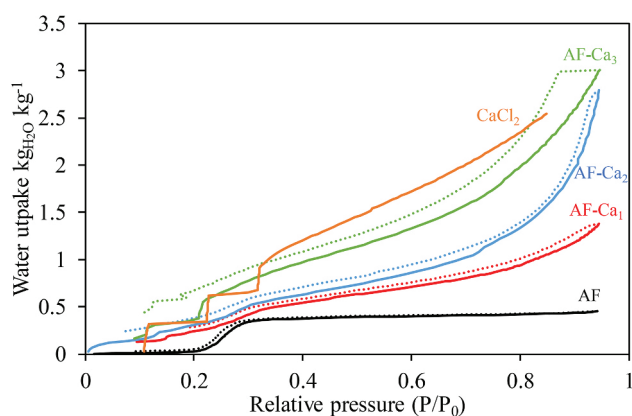


Fig. 4. Water sorption/desorption isotherms at 25 °C of AF, CaCl<sub>2</sub> and synthesized composites.

Table 2  
Hydrophilicity/hydrophobicity indicators of AF, AF-Ca<sub>1</sub> and AF-Ca<sub>2</sub>.

Material	$K_H$ (mol g <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Log ( $K_H$ )	Water uptake (kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
AF	$2.0 \times 10^{-6}$	-5,7	0.43
AF-Ca <sub>1</sub>	$1.0 \times 10^{-5}$	-5,0	1.18
AF-Ca <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-4}$	-3,7	1.97

<sup>a</sup> 5% experimental error.

<sup>b</sup> Water uptake at  $P/P_0 = 0.9$ .

$\text{g}^{-1} \text{Pa}^{-1}$  for AF vs  $K_{\text{H}}=1.0 \times 10^{-5}$  and  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \text{Pa}^{-1}$  for respectively AF-Ca<sub>1</sub> and AF-Ca<sub>2</sub>) and the water uptake capacity at P/P<sub>0</sub> = 0.9 (Table 2).

### 3.3. TG-DSC results

#### 3.3.1. Dehydration TG-DSC study

Changes in the mass of the solids during the dehydration/hydration cycles have been studied using thermogravimetric analysis. Fig. 5 shows the mass variations of the solids during the second dehydration. All materials exhibited weight loss during dehydration due to the removal of water sorbed during the first hydration cycle. The weight loss increased with increasing salt loading and followed the order: AF < AF-Ca<sub>1</sub> < AF-Ca<sub>2</sub> < AF-Ca<sub>3</sub>. This behaviour is explained by the high capacity of the hygroscopic salt to react with water [35]. The water sorption performance of CSPMs is thus directly related to the amount of hygroscopic salt in the composite.

With rehydration procedure used in this study, commercial CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O allows to regain 2.7 water molecules, which is consistent with data already published and is justified by a partial rehydration to CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O [39]. CaCl<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O has a higher water sorption capacity than AF-Ca<sub>1</sub> (25 wt% salt) but lower than AF-Ca<sub>2</sub> and AF-Ca<sub>3</sub> containing, respectively, 37 and 58 wt% of CaCl<sub>2</sub>. All the solids exhibited complete weight loss within at most 20 min of dehydration at 150 °C, which is suitable for thermochemical heat storage applications [8].

The dehydration reactions of aluminium fumarate and corresponding composite materials are complex processes, involving consecutive transformations between different phases of each hydrated material. The water mass loss of H<sub>2</sub>O was measured for each well-defined single dehydration step, leading to the determination of the overall amount of water sorbed by the material in experimental conditions (see Table 3, column 3).

From DSC results, the dehydration process of CaCl<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O exhibits a thin endothermic peak with shoulders between 42 and 53 °C (Fig. 6) that are possibly due to CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O fusion [74,75]. CaCl<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O displays two large overlapping signals between 100 and 150 °C, which overall is accompanied by the loss of 16.8 mol kg<sup>-1</sup><sub>hyd</sub> (mol of water per kg of initial hydrated material). During the dehydration process of aluminium fumarate, only one large endothermic peak is observed from 25 to 100 °C with a maximum at 83 °C and a shoulder at about 40 °C, corresponding to the loss of 10.6 mol kg<sup>-1</sup><sub>hyd</sub> (from Fig. 5). Taking into account the TG-DSC data of parent aluminium fumarate and CaCl<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O makes it possible to determine the dehydration process of the CSPMs. Namely, for all three CSPMs the dehydration process occurred in two steps, each accompanied by an endothermic DSC peak with or without shoulders. It can be assumed that the first endothermic peak corresponds roughly to dehydration of the support, followed by the second peak due to salt dehydration. Both AF-Ca<sub>1</sub> and AF-Ca<sub>2</sub> exhibited

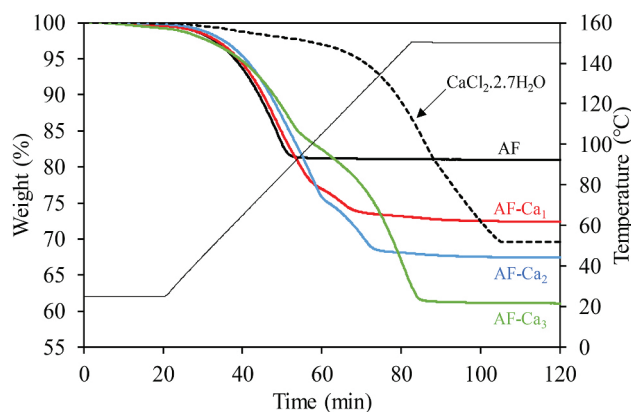


Fig. 5. Weight evolution during the second dehydration.

a large peak in the 25–110 °C temperature range corresponding to the support dehydration, followed by a second peak in the 110–150 °C temperature range attributed to the salt dehydration. For AF-Ca<sub>1</sub>, out of a total of 15.4 mol kg<sup>-1</sup><sub>hyd</sub> desorbed, 12.8 mol of water correspond more or less to dehydration of the support, with the remaining 2.6 mol being assigned to salt dehydration. The amount of mol of water desorbed during each of the two dehydration stages of AF-Ca<sub>2</sub> is increased in comparison to AF-Ca<sub>1</sub>: AF-Ca<sub>2</sub> exhibited an overall loss of 18.6 mol kg<sup>-1</sup><sub>hyd</sub>, of which support hydration amounted to 13.9 mol of water while the amount from salt hydration was around 4.7 (Fig. 5).

The amounts of water desorbed by the support in these composites (12.8 and 13.9 mol kg<sup>-1</sup><sub>hyd</sub> for AF-Ca<sub>1</sub> and AF-Ca<sub>2</sub> respectively) are higher than that of pure AF (10.6 mol kg<sup>-1</sup><sub>hyd</sub>). This gap can be attributed to water sorption at the host material – salt interface. Due to the presence of the salt layer on the AF surface in AF-Ca<sub>3</sub> composite, the amount of desorbed water related to the support dehydration is much lower than for the two other composites. The composite with the highest salt loading (AF-Ca<sub>3</sub>) desorbed 21.7 mol of water per kg of hydrated sample. The attributed support dehydration and the salt dehydration peaks of AF-Ca<sub>3</sub> correspond to the loss of 9.9 and 11.8 mol kg<sup>-1</sup><sub>hyd</sub>, respectively. In summary, the TG-DSC results demonstrated the dual influence of both support and salt during dehydration of CSPMs, especially at the interface.

#### 3.3.2. Heat storage performance and water sorption properties

The water sorption capacities of the studied materials and CaCl<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O were determined for 16 h hydration at 25 °C under 30% RH and are expressed in terms of kg of sorbed water per kg of dehydrated materials as determined by Eq. (3). The energy storage capacity is determined by integrating linearly the heat flow signal, after subtracting the heat flow signal of a blank test (performed under the same conditions with empty crucibles). Fig. 7 presents the heat storage (in kJ kg<sup>-1</sup> of dehydrated sample) and water sorption capacities (in kg of water kg<sup>-1</sup> of dehydrated sample) as a function of the CaCl<sub>2</sub> wt.% content. The composites exhibited higher heat storage and water sorption capacities compared to that of AF, which sorbed 0.27 ± 0.02 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> with an energy storage capacity of 638 ± 20 kJ kg<sup>-1</sup>. The water sorption capacities of the AF-Ca<sub>x</sub> composites increased with CaCl<sub>2</sub> loading, and ranged from 0.37 ± 0.02 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> (25 wt% CaCl<sub>2</sub>) to 0.68 ± 0.02 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> (58 wt% CaCl<sub>2</sub>). Energy storage capacity increased gradually from 998 ± 20 kJ kg<sup>-1</sup> (AF-Ca<sub>1</sub>) to 1840 ± 20 kJ kg<sup>-1</sup> (AF-Ca<sub>3</sub>). As expected, an increase in the amount of CaCl<sub>2</sub> in the composite enhanced the water sorption capacity and consequently, the energy storage capacity in kJ kg<sup>-1</sup> [37,39,76]. Besides, the aluminium fumarate composites with higher amounts of salt (AF-Ca<sub>2</sub> and AF-Ca<sub>3</sub>) show experimental dehydration heats higher than expected by simple addition of the two contributions of the salt and the support (as derived from the experiments performed on CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and AF separately, Table 3). This is probably caused by stabilization of the salt by the aluminium fumarate matrix, thus minimizing salt agglomeration and leaching and shows the synergetic effect of the deposition of a hygroscopic salt on aluminium fumarate matrix. In terms of heat released per mol of water, an increase is also obtained after aluminium fumarate impregnation. Salt deposition improves the surface affinity of the solids for water, resulting in a more energetic process and thus higher values of the total heat released [77]. Expressed in kg mol<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O, AF-Ca<sub>2</sub> shows the same heat storage capacity as AF-Ca<sub>3</sub>, although it contains a lower amount of CaCl<sub>2</sub>. The absence of a significant salt deposition on the external surface of aluminium fumarate matrix in AF-Ca<sub>2</sub>, allows a better diffusion of adsorbed water molecules into the bulk composite. However, attention must be paid with the very hygroscopic salts, such as CaCl<sub>2</sub>, that can be easily dissolved in water. Although, the heat of dissolution can increase the total heat value per mol of water, dissolution reduces the bed porosity of the material and thereby the vapor transportation through the bed, limiting the ability of the composite to rehydrate.

The water sorption and heat storage performances of our studied

**Table 3**  
Comparison of the storage performances of the solids.

Solids	CaCl <sub>2</sub> content (wt%) <sup>a</sup>	Water sorption capacity (kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	ΔH <sub>dehydration</sub> (experimental) (kJ kg <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	ΔH <sub>dehydration</sub> (calculated) (kJ kg <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	ΔH <sub>dehydration</sub> (experimental) (kJ mol <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O) <sup>e</sup>
CaCl <sub>2</sub> ·2.7H <sub>2</sub> O	–	0.44	1540	–	63.4
AF	0	0.27	638	–	48.7
AF-Ca <sub>1</sub>	25	0.37	998	1023	47.4
AF-Ca <sub>2</sub>	37	0.49	1425	1208	52.6
AF-Ca <sub>3</sub>	58	0.68	1840	1531	52.2

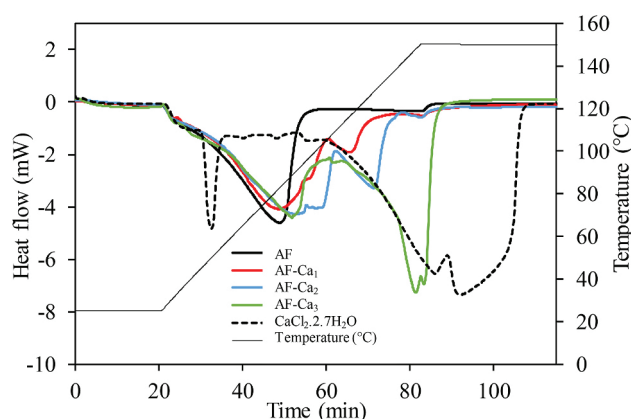
<sup>a</sup> Determined by chemical analysis (±2%).

<sup>b</sup> Water sorption capacity determined with Eq. (3) on dehydrated sample at 150 °C (±0.02).

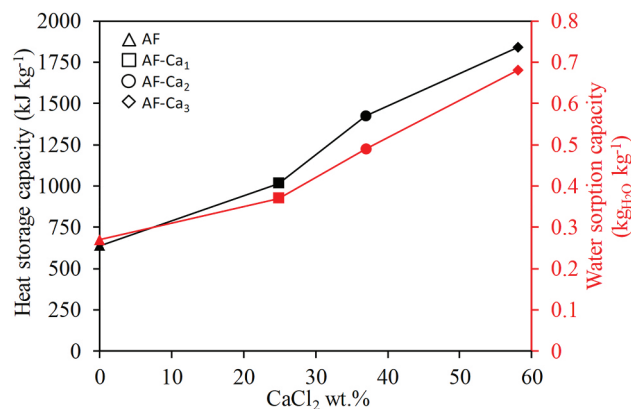
<sup>c</sup> Dehydration heat determined by 2nd dehydration heat flow integration (±20 kJ kg<sup>-1</sup>).

<sup>d</sup> Dehydration heat calculated by addition of the heat contributions (determined experimentally) of CaCl<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O and AF.

<sup>e</sup> Dehydration heat expressed in kJ mol<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O (±0.5 kJ mol<sup>-1</sup>).



**Fig. 6.** DSC dehydration peaks of CaCl<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O and studied materials during the second dehydration.



**Fig. 7.** Water sorption and heat storage capacities of the studied materials.

materials and some of previously reported CaCl<sub>2</sub>-containing composites in the literature are summarized in Table 4. The energy storage performances of MOFs impregnated by 46 and 46.7 wt% of calcium chloride did not exceed 1278 kJ kg<sup>-1</sup> [53,54]. However, Permyakova et al. [53] reported an energy storage capacity of 1746 ± 180 kJ kg<sup>-1</sup> for MIL-101(Cr) impregnated by 62 wt% of CaCl<sub>2</sub>. AF-Ca<sub>2</sub> (37 wt% of CaCl<sub>2</sub>) and AF-Ca<sub>3</sub> (58 wt% of CaCl<sub>2</sub>) reported in this study display higher or at least similar energy storage performances compared to the CaCl<sub>2</sub> - MOF based composites described so far in the literature. Moreover, AF-Ca<sub>2</sub> and AF-Ca<sub>3</sub> possess lower sorption capacities than the previously reported materials, once again demonstrating the high efficiency of aluminium fumarate-CaCl<sub>2</sub> composites for thermochemical heat storage.

Stability during five successive hydration/dehydration cycles was investigated under the same operating conditions employed in the

above-mentioned two cycle experiments. Energy storage and water sorption capacities of the AF and AF-Ca<sub>3</sub> solids are shown in Fig. 8a and b. As the first dehydration corresponds to the pre-treatment, only the storage performances of cycles 2 to 5 are presented here.

AF, for the first time studied as porous matrix in TCHS applications, exhibits stable storage properties without any loss in water sorption and energy storage capacities during 5 adsorption/desorption cycles. Although the as synthesized AF-Ca<sub>3</sub> showed the presence of salt at the outer surface of AF, it exhibited only slight decrease (~5–6%) in the water sorption and heat storage capacities during the first fourth cycles, which then remained rather steady at 1750 kJ kg<sup>-1</sup> with 0.62 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>. Such stable energy storage performance for physical mixture of the salt and AF MOF with only part of CaCl<sub>2</sub> incorporated into the matrix porosity suggests that the aluminium fumarate matrix contributes to the development of efficient CSPMs for thermochemical heat storage systems. It must be pointed out that the incomplete hydration of the salt (hydration level not exceeding CaCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O with x ≤ 4) after 960 min in our experiments plays a key role in the observed stability. Stabilization of storage capacities of MOF composite materials after several dehydration/hydration cycles has been previously observed by Permyakova et al. [53] for completely incorporated salt in the MOF matrix.

### 3.4. Kinetic study

#### 3.4.1. Water adsorption kinetics of the host matrix and composite materials

Besides heat storage capacity and stability, water vapor sorption kinetics of CSPMs should be taken into consideration for elaborating and optimizing TCHS systems. Fig. 9 shows the water uptake as a function of time during the second hydration cycle of the studied materials obtained with Eq. (2). It is evident from the Fig. 9 that the saturation point of water uptake is not attained for all solids even after 16 h of hydration at 30% relative humidity. Consequently, the maximum water uptake capacity and thus the energy storage capacity is not attained during hydration cycles with the experimental conditions employed.

The water uptake over time of AF and corresponding composites were fitted well with a pseudo-first order model (Eq. (5), Fig. 9 and Table 5). Fitted curves and kinetic parameters were determined using the BoxLucas1 model in Origin.

$$W_{(t)} = W_e(1 - \exp(-kt)) \quad (5)$$

where  $W_e$  represents the equilibrium water sorption quantity (kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>),  $W_{(t)}$  represents the weight measured at time  $t$  (kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup>),  $k$  stands for the rate coefficient (min<sup>-1</sup>) and  $t$  for the time elapsed (min).

The presence of highly hygroscopic CaCl<sub>2</sub> enhances the surface affinity and hydrophilicity of composites, leading to a faster sorption rate. With increasing salt content, sorption rate coefficient of composites decreases progressively, mainly due to an increasing of salt particle water diffusion resistance. Although the salt is partly located outside of matrix porosity, the sorption rate of AF-Ca<sub>3</sub> is higher than that of pure AF. From Eq. (5), the calculated saturation water sorption quantity  $W_{(e)}$  (for an infinite time at 30% of relative humidity) can also be determined.

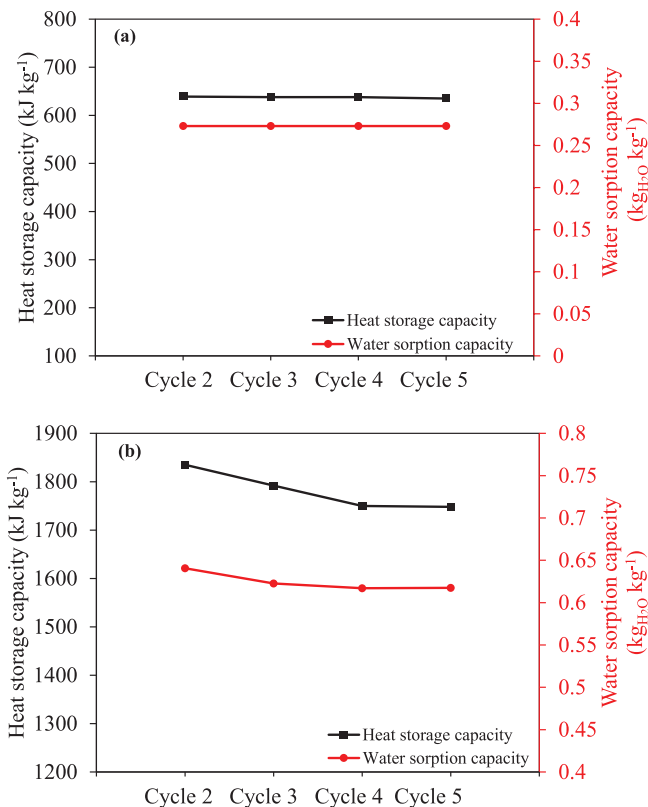
**Table 4**  
Comparison of storage performances between the studied materials and other composites in the literature.

Host matrix	CaCl <sub>2</sub> content (wt.%) <sup>a</sup>	Hydration temperature (°C)	RH during hydration (%)	Dehydration temperature (°C)	Water sorption capacity (kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Heat storage capacity (kJ kg <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Ref.
AF	0	25	30	150	0.27	638	This work
AF-Ca <sub>1</sub>	25	25	30	150	0.37	998	This work
AF-Ca <sub>2</sub>	37	25	30	150	0.49	1425	This work
AF-Ca <sub>3</sub>	58	25	30	150	0.68	1840	This work
MIL-101(Cr)	46.7	30	32	120	0.47	1118	[54]
MIL-101(Cr)-SO <sub>3</sub> H	43.1	30	32	120	0.60	1274	[54]
MIL-100(Fe)	46.0	30	30	80	0.57	1206 ± 72	[53]
MIL-101(Cr)	62.0	30	30	80	0.75	1746 ± 180	[53]
Silica gel	13.8	20	30	300	0.23	746 ± 15	[33]
Alumina	14.4	20	30	300	0.17	576 ± 15	[33]
Zeolite Ca-X	15.0	30	35	110	0.125	498 ± 20	[71]

<sup>a</sup> According to chemical analysis (±2%).

<sup>b</sup> Water sorption capacity determined with Eq. (3) (±0.02).

<sup>c</sup> Heat storage determined with 2nd dehydration heat flow integration (±20 kJ kg<sup>-1</sup>).



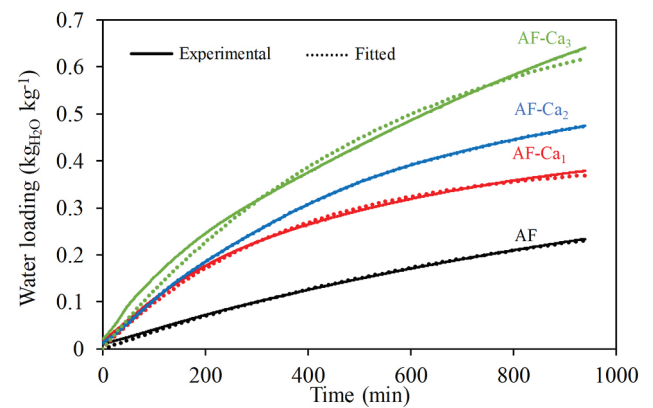
**Fig. 8.** AF (a) and AF-Ca<sub>3</sub> (b) stability over dehydration/hydration cycles.

$W_{(e)}$  is 0.37 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> for AF, and 0.40, 0.56 and 0.76 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> for the three CSPMs respectively (Table 5).

### 3.4.2. Water desorption kinetic study

The expression representing the kinetic control equation of non-isothermal reaction is given by Eq. (6) as reported by Vyazovkin et al. [78] from the concept of reaction order put forward by van't Hoff to various rate constant relations of Arrhenius.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (6)$$



**Fig. 9.** Water adsorption kinetic curves of studied materials.

**Table 5**  
Kinetic parameters from gravimetric water sorption over time.

Sample	$W_e^a$ (kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	k (min <sup>-1</sup> )	$R^{2b}$
AF	0.37 (6 × 10 <sup>-4</sup> )	1.06 × 10 <sup>-3</sup> (2 × 10 <sup>-6</sup> )	0.9982
AF-Ca <sub>1</sub>	0.40 (2 × 10 <sup>-4</sup> )	2.83 × 10 <sup>-3</sup> (4 × 10 <sup>-6</sup> )	0.9964
AF-Ca <sub>2</sub>	0.56 (1 × 10 <sup>-4</sup> )	2.02 × 10 <sup>-3</sup> (9 × 10 <sup>-7</sup> )	0.9998
AF-Ca <sub>3</sub>	0.76 (1 × 10 <sup>-3</sup> )	1.76 × 10 <sup>-3</sup> (5 × 10 <sup>-7</sup> )	0.9915

<sup>a</sup> Obtained from fitting the gravimetric measurement (Eq. (2)) with Eq. (5) (cf. Fig. 9).

<sup>b</sup> Standard deviations are given in parentheses.

where  $\alpha$  represents the conversion percentage of reactant to product (namely the molar fraction reacted, as given in Eq. (7)),  $T$  is the thermodynamic temperature,  $A$  is the pre-exponential factor,  $\beta$  is the heating rate,  $R$  is the molar gas constant,  $E$  is the apparent activation energy,  $f(\alpha)$  is the mechanism function of reaction kinetics. In this equation,  $A$ ,  $\beta$ ,  $E$  and  $R$  are constants.

$$\alpha = \left(1 - \frac{W_{(t)}}{W_i}\right) \times \frac{M_h}{M_{H_2O}} \quad (7)$$

where  $W_{(t)}$  represents the sample weight,  $W_i$  is the initial weight of reactant,  $M_h$  is the molecular weight of reactant (determined thanks to the dehydration equation) and  $M_{H_2O}$  is the molecular weight of water.

Two dehydration-hydration cycles have been performed using AF and AF-Ca<sub>3</sub> at different heating rates of 2, 4, 6 and 8 °C min<sup>-1</sup>. Fig. 10a and b presents the relation between dα/dt and exp(-1/T) thanks to the combination of Eq. (6) and Eq. (7) (kinetic control equation).

Aluminium fumarate displayed a single dehydration peak characteristic of host matrix dehydration (Fig. 10a), consistent with the TG-DSC curves discussed earlier. In order to study the impact of host matrix impregnation on the dehydration kinetics, the AF-Ca<sub>3</sub> dehydration process was focused on the first peak attributed to support dehydration (Fig. 10b). The temperature corresponding to the dehydration peak increases for both solids with an increase in the heating rate, which is in agreement with the previously reported dehydration kinetics of porous materials [37,79].

The apparent activation energy of water desorption (E<sub>d</sub><sup>app</sup>) is then estimated using the methods described by Ozawa [63] (Eq. (8)) and Kissinger [62] (Eq. (9)), which are the most frequently used integral isoconversional methods for experiments performed in non-isothermal conditions, in which the temperature is increased with a constant rate.

$$E_d^{app} = -0.4567 \times R \frac{d(\log(\beta))}{d(1/T_p)} \quad (8)$$

$$E_d^{app} = R \frac{d \ln(\beta/T_p)}{d(1/T_p)} \quad (9)$$

where β, R, T<sub>p</sub> are respectively the heat rate (K min<sup>-1</sup>), the perfect gas constant (J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), and the maximum peak temperature (K). The apparent activation energy was calculated from the slope of the curves plotted as log(β<sub>H</sub>) = f(10<sup>3</sup>/T<sub>p</sub>) and ln(β<sub>H</sub>/T<sub>p</sub>) = f(10<sup>3</sup>/T<sub>p</sub>) for the Ozawa and

Kissinger methods, respectively. The obtained Ozawa and Kissinger curves are reported in Fig. 11a and b, and the activation energy values and the regression coefficients for the two methods are summarized in Table 6.

The good linear fit for both materials and for both methods, and the good agreement between the activation energies calculated by the two methods, indicate the validity and the accuracy of the use of such kinetic methods. Taking into consideration the average of the two dehydration activation energies obtained by the Ozawa and Kissinger methods, the apparent dehydration activation energy of AF is estimated to be 50.2 kJ mol<sup>-1</sup>, lower than the estimated activation energy corresponding to the support dehydration in AF-Ca<sub>3</sub> composite (66 kJ mol<sup>-1</sup>). Thus, addition of CaCl<sub>2</sub> into the aluminium fumarate increased the energy required to dehydrate the host matrix in the composite that is in good agreement with the shift of the dehydration peak maxima to higher temperature (Table 6, Fig. 11). This can be explained by the presence of salt on the matrix surface that makes water release more difficult, due to a strong interaction between hygroscopic salt and water, resulting a higher apparent desorption activation energy.

#### 4. Conclusion

The storage properties of CSPMs based on the impregnation of aluminium fumarate by CaCl<sub>2</sub> have been studied by performing hydration/dehydration cycles in a coupled TG-DSC apparatus. It has been shown that the CaCl<sub>2</sub> deposition enhanced the surface affinity for water. The CSPM materials present improved storage performance compared to the host matrix in terms of water sorption/desorption and heat storage/release capacities. Increasing the salt content gradually increases storage performance. Aluminium fumarate impregnated by 58 wt% of salt (AF-Ca<sub>3</sub>) present good performances if a limited hydration level is maintained (CaCl<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O, x ≤ 4). Despite a decrease of about 5–6% after 4

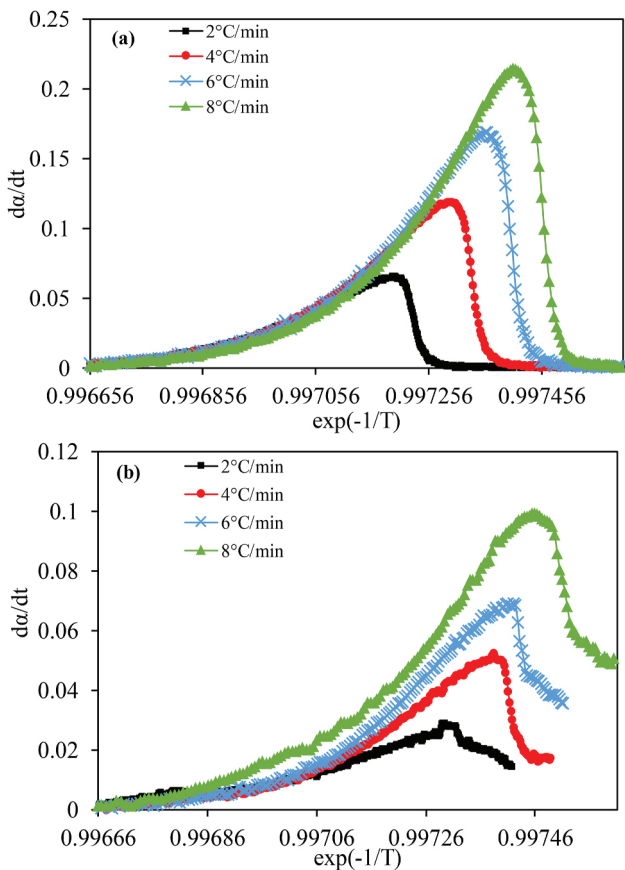


Fig. 10. Relationship between dα/dt and exp(-1/T) during the dehydration process of aluminium fumarate (a) and host matrix in AF-Ca<sub>3</sub> composite (b).

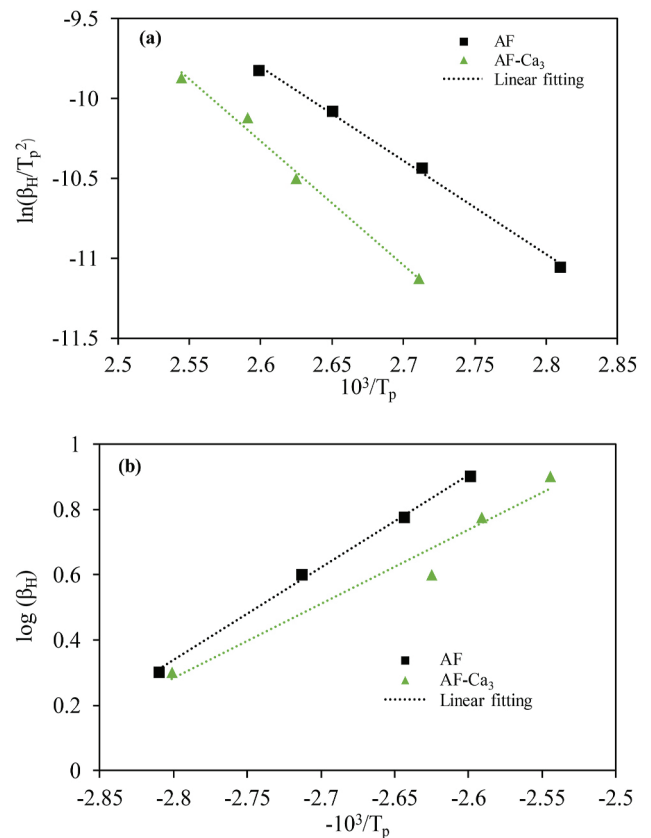


Fig. 11. Kissinger (a) and Ozawa (b) linearized equation plots for AF and AF-Ca<sub>3</sub> solids.

**Table 6**  
Dehydration kinetic data for AF and AF-Ca<sub>3</sub> solids.

Samples	$\beta$ (°C min <sup>-1</sup> )	$T_p$ (°C)	Kissinger method		Ozawa method	
			Correlation coefficient (R <sup>2</sup> )	$E_d^{app}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Correlation coefficient	$E_d^{app}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
AF	2	83	0.9967	48.8	0.9973	51.6
	4	96				
	6	105				
	8	112				
AF-Ca <sub>3</sub>	2	84	0.9908	64.6	0.9575	67.4
	4	108				
	6	113				
	8	120				

dehydration-hydration cycles, the storage performance of AF-Ca<sub>3</sub> remains overall stable. Favourable hydration/dehydration kinetics is also fundamental for the applicability of these systems. Water sorption rates of CSPMs are higher than that of pure aluminium fumarate matrix. Although the dehydration activation energy of the support is higher in CSPM materials than in the bare matrix without salt, CSPMs are completely dehydrated at 150 °C, which is suitable for the recovery of a wide range of energy sources [29,61,79]. Their high water and energy storage performances, low desorption temperature as well as good stability over dehydration and hydration cycles make aluminium fumarate-based composites very promising materials for TCHS systems.

#### CRedit authorship contribution statement

**Quentin Touloumet:** Investigation, Formal analysis, Validation, Writing – original draft. **Lishil Silvester:** Investigation, Writing – review & editing. **Laurence Bois:** Conceptualization, Investigation, Writing – review & editing. **Georgeta Postole:** Conceptualization, Supervision, Project administration, Writing – review & editing. **Aline Auroux:** Conceptualization, Project administration, Supervision, Writing – review & editing.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This work was supported by the French national Research Agency (Agence Nationale de la Recherche, Projet ANR-18-CE05-0044). The authors are thankful for the scientific services of IRCELYON, particularly P. Mascunan and N. Bonnet for ICP and water sorption isotherms analyses. The authors gratefully acknowledge the C<sub>tu</sub> platform of electronic microscopy (Université de Lyon1).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111332>.

#### References

- [1] S. Bellocchi, M. Manno, M. Noussan, M.G. Prina, M. Vellini, Electrification of transport and residential heating sectors in support of renewable penetration: scenarios for the Italian energy system, *Energy*. 196 (2020) 117062, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117062>.
- [2] AIE, in: *Energy Balances of OECD Countries 2015*, Editions, OCDE, Paris, 2015 (dataset).

- [3] T. Fleiter, R. Elsland, M. Rehfeldt, J. Steinbach, U. Reiter, G. Catenazzi, M. Jakob, C. Dittmann, P. Rivière, Profile of heating and cooling demand in 2015, *Heat Roadmap Europe* (2017).
- [4] M.Y. Suberu, M.W. Mustafa, N. Bashir, Energy storage systems for renewable energy power sector integration and mitigation of intermittency, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 35 (2014) 499–514, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.009>.
- [5] A.I. Fernandez, M. Martínez, M. Segarra, I. Martorell, L.F. Cabeza, Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 1723–1729, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.05.035>.
- [6] B. Zalba, J.M. Marin, L.F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Appl. Therm. Eng.* 23 (2003) 251–283, [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00192-8).
- [7] P. Tatsidjoudoug, N. Le Pierrès, L. Luo, A review of potential materials for thermal energy storage in building applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 18 (2013) 327–349, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.025>.
- [8] L. Scapino, H.A. Zondag, J. Van Bael, J. Diriken, C.C.M. Rindt, Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: a review on the advancements at material and prototype scale, *Appl. Energy* 190 (2017) 920–948, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.148>.
- [9] A.-J. de Jong, F. Trausel, C. Finck, L. van Vliet, R. Cuypers, Thermochemical heat storage – system design issues, *Energy Procedia* 48 (2014) 309–319, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.036>.
- [10] L. André, S. Abanades, G. Flamant, Screening of thermochemical systems based on solid-gas reversible reactions for high temperature solar thermal energy storage, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 64 (2016) 703–715, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.043>.
- [11] A.J. Carrillo, J. González-Aguilar, M. Romero, J.M. Coronado, Solar energy on demand: a review on high temperature thermochemical heat storage systems and materials, *Chem. Rev.* 119 (2019) 4777–4816, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00315>.
- [12] K.E. N'Tsoukpoe, F. Kuznik, A reality check on long-term thermochemical heat storage for household applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 139 (2021) 110683, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110683>.
- [13] D. Aydin, S.P. Casey, S. Riffat, The latest advancements on thermochemical heat storage systems, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 41 (2015) 356–367, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.054>.
- [14] H. Wu, F. Salles, J. Zając, A critical review of solid materials for low-temperature thermochemical storage of solar energy based on solid-vapour adsorption in view of space heating uses, *Molecules* 24 (2019) 945, <https://doi.org/10.3390/molecules24050945>.
- [15] J. Cot-Gores, A. Castell, L.F. Cabeza, Thermochemical energy storage and conversion: a state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5207–5224, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.007>.
- [16] A.H. Abedin, M.A. Rosen, A critical review of thermochemical energy storage systems, the *Open Renew. Energy J.* 4 (2011) 42–46, <https://doi.org/10.2174/1876387101004010042>.
- [17] M.M. Farid, A.M. Khudhair, S.A.K. Razack, S. Al-Hallaj, A review on phase change energy storage: materials and applications, *Energy Convers. OR Manag.* 45 (2004) 1597–1615, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.09.015>.
- [18] P.A.J. Donkers, L. Pel, O.C.G. Adan, Experimental studies for the cyclability of salt hydrates for thermochemical heat storage, *J. Energy Storage* 5 (2016) 25–32, <https://doi.org/10.1016/j.est.2015.11.005>.
- [19] J. Jänchen, D. Ackermann, H. Stach, W. Brösicke, Studies of the water adsorption on zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat, *Sol. Energy* 76 (2004) 339–344, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.07.036>.
- [20] J. Jänchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, W. Brösicke, Calorimetric investigation on zeolites, AlPO<sub>4</sub>'s and CaCl<sub>2</sub> impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat, *Thermochim. Acta* 434 (2005) 37–41, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.009>.
- [21] C. Feng, E. Jiaqiang, W. Han, Y. Deng, B. Zhang, X. Zhao, D. Han, Key technology and application analysis of zeolite adsorption for energy storage and heat-mass transfer process: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 144 (2021) 110954, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110954>.
- [22] M.A. Tahat, Heat-pump/energy-store using silica gel and water as a working pair, *Appl. Energy* 69 (2001) 19–27, [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(01\)00008-3](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(01)00008-3).
- [23] E.-P. Ng, S. Mintova, Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity, *Microporous Mesoporous Mater.* 114 (2008) 1–26, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.022>.
- [24] A. Gorbach, M. Stegmaier, G. Eigenberger, Measurement and modelling of water vapor adsorption on zeolite 4A-equilibria and kinetics, *Adsorption* 10 (2004) 29–46, <https://doi.org/10.1023/B:ADSO.0000024033.60103.ff>.
- [25] H. Kakiuchi, S. Shimooka, M. Iwade, K. Oshima, M. Yamazaki, S. Terada, H. Watanabe, T. Takewaki, Water vapor adsorbent FAM-202 and its applicability to adsorption heat pump, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 31 (2005) 273–277, <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.31.273>.
- [26] G. Basina, D. AlShami, K. Polychronopoulou, V. Tzitzios, V. Balasubramanian, F. Dawaymeh, G.N. Karanikolos, Y. Al Wahedi, Hierarchical AlPO<sub>4</sub>-5 and SAPO-5 microporous molecular sieves with mesoporous connectivity for water sorption applications, *Surf. Coating. Technol.* 353 (2018) 378–386, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.083>.
- [27] E. Courbon, P. D'Ans, A. Permyakova, O. Skrylnyk, N. Steunou, M. Degrez, M. Frère, Further improvement of the synthesis of silica gel and CaCl<sub>2</sub> composites: enhancement of energy storage density and stability over cycles for solar heat storage coupled with space heating applications, *Sol. Energy* 157 (2017) 532–541, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.08.034>.

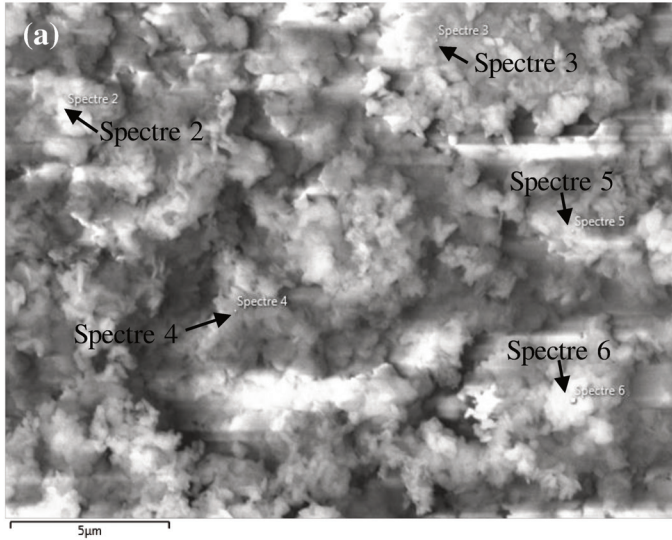
- [28] K.C. Chan, C.Y.H. Chao, G.N. Sze-To, K.S. Hui, Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl<sub>2</sub> composite adsorbent for adsorption cooling systems, *Int. J. Heat Mass Tran.* 55 (2012) 3214–3224, <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.02.054>.
- [29] S. Hongois, F. Kuznik, P. Stevens, J.-J. Roux, Development and characterisation of a new MgSO<sub>4</sub>-zeolite composite for long-term thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1831–1837, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.050>.
- [30] A. Ristić, S.K. Henninger, Sorption composite materials for solar thermal energy storage, *Energy Procedia* 48 (2014) 977–981, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.02.111>.
- [31] E.A. Levitskij, Yu.L. Aristov, M.M. Tokarev, V.N. Parmon, “Chemical Heat Accumulators”: a new approach to accumulating low potential heat, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44 (1996) 219–235, [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00010-4](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00010-4).
- [32] Yu.L. Aristov, G. Restuccia, G. Cacciola, V.N. Parmon, A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems, *Appl. Therm. Eng.* 22 (2002) 191–204, [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(01\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(01)00072-2).
- [33] A. Jabbari-Hichri, S. Bennici, A. Auroux, Enhancing the heat storage density of silica-alumina by addition of hygroscopic salts (CaCl<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, and LiNO<sub>3</sub>), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 140 (2015) 351–360, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.032>.
- [34] Yu.L. Aristov, in: *Nanocomposite Sorbents for Multiple Applications*, 1 ed., Jenny Stanford Publishing, 2020.
- [35] K.E. N'Tsoukpoe, H.U. Rammberg, A.F. Lele, K. Korhammer, B.A. Watts, T. Schmidt, W.K.L. Ruck, A review on the use of calcium chloride in applied thermal engineering, *Appl. Therm. Eng.* 75 (2015) 513–531, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.09.047>.
- [36] J. Lin, Q. Zhao, H. Huang, H. Mao, Y. Liu, Y. Xiao, Applications of low-temperature thermochemical energy storage systems for salt hydrates based on material classification: a review, *Sol. Energy* 214 (2021) 149–178, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.11.055>.
- [37] A. Jabbari-Hichri, S. Bennici, A. Auroux, CaCl<sub>2</sub>-containing composites as thermochemical heat storage materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 172 (2017) 177–185, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.07.037>.
- [38] N. Xie, J. Niu, T. Wu, X. Gao, Y. Fang, Z. Zhang, Fabrication and characterization of CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O composite phase change material in the presence of CsxWO<sub>3</sub> nanoparticles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 200 (2019) 110034, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110034>.
- [39] A. Ristić, D. Maućec, S.K. Henninger, V. Kaučić, New two-component water sorbent CaCl<sub>2</sub>-FeKIL<sub>2</sub> for solar thermal energy storage, *Microporous Mesoporous Mater.* 164 (2012) 266–272, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.054>.
- [40] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science* 341 (2013), <https://doi.org/10.1126/science.1230444>, 1230444–1230444.
- [41] A. Dhakshinamoorthy, A. Santiago-Portillo, A.M. Asiri, H. Garcia, Engineering UiO-66 metal organic framework for heterogeneous catalysis, *ChemCatChem* 11 (2019) 899–923, <https://doi.org/10.1002/cctc.201801452>.
- [42] L. Ma, C. Abney, W. Lin, Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1248, <https://doi.org/10.1039/b807083k>.
- [43] T. Zhang, F. Song, W. Lin, Blocking bimolecular activation pathways leads to different regioselectivity in metal-organic framework catalysis, *Chem. Commun* 48 (2012) 8766, <https://doi.org/10.1039/c2cc34033j>.
- [44] O.K. Farha, A.O. Yazaydin, I. Eryazici, C.R. Malliakas, B.G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S.T. Nguyen, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nat. Chem.* 2 (2010) 944–948, <https://doi.org/10.1038/nchem.834>.
- [45] O.V. Gutov, W. Bury, D.A. Gomez-Gualdrón, V. Krungleviciute, D. Fairen-Jimenez, J.E. Mondloch, A.A. Sarjeant, S.S. Al-Juaid, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, T. Yildirim, O. K. Farha, Water-stable zirconium-based metal-organic framework material with high-surface area and gas-storage capacities, *Chem. Eur J.* 20 (2014) 12389–12393, <https://doi.org/10.1002/chem.201402895>.
- [46] X.-G. Wang, Z.-Y. Dong, H. Cheng, S.-S. Wan, W.-H. Chen, M.-Z. Zou, J.-W. Huo, H.-X. Deng, X.-Z. Zhang, A multifunctional metal-organic framework based tumor targeting drug delivery system for cancer therapy, *Nanoscale* 7 (2015) 16061–16070, <https://doi.org/10.1039/C5NR04045K>.
- [47] O.K. Farha, I. Eryazici, N.C. Jeong, B.G. Hauser, C.E. Wilmer, A.A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S.T. Nguyen, A.Ö. Yazaydin, J.T. Hupp, Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15016–15021, <https://doi.org/10.1021/ja3055639>.
- [48] M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Topological analysis of metal-organic frameworks with polytopic linkers and/or multiple building units and the minimal transitivity principle, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1343–1370, <https://doi.org/10.1021/cr400392k>.
- [49] S.M. Cohen, Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* 112 (2012) 970–1000, <https://doi.org/10.1021/cr200179u>.
- [50] P. Deria, J.E. Mondloch, O. Karagiari, W. Bury, J.T. Hupp, O.K. Farha, Beyond post-synthesis modification: evolution of metal-organic frameworks via building block replacement, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5896–5912, <https://doi.org/10.1039/C4CS00067F>.
- [51] S.K. Henninger, H.A. Habib, C. Janiak, MOFs as adsorbents for low temperature heating and cooling applications, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 2776–2777, <https://doi.org/10.1021/ja808444z>.
- [52] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 120 (2009) 325–330, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.11.020>.
- [53] A. Permyakova, S. Wang, E. Courbon, F. Nouar, N. Heymans, P. D’Ans, N. Barrier, P. Billefont, G. De Weireld, N. Steunou, M. Frère, C. Serre, Design of salt-metal organic framework composites for seasonal heat storage applications, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 12889–12898, <https://doi.org/10.1039/C7TA03069J>.
- [54] W. Shi, Y. Zhu, C. Shen, J. Shi, G. Xu, X. Xiao, R. Cao, Water sorption properties of functionalized MIL-101(Cr)-X (X=–NH<sub>2</sub>, –SO<sub>3</sub>H, –CH<sub>3</sub>, –F) based composites as thermochemical heat storage materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 285 (2019) 129–136, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.003>.
- [55] N. Tannert, C. Jansen, S. Nießing, C. Janiak, Robust synthesis routes and porosity of the Al-based metal-organic frameworks Al-fumarate, CAU-10-H and MIL-160, *Dalton Trans.* 48 (2019) 2967–2976, <https://doi.org/10.1039/C8DT04688C>.
- [56] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, The progression of Al-based metal-organic frameworks- from academic research to industrial production applications, *Microporous Mesoporous Mater.* 157 (2021) 131–136, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.08.016>.
- [57] E. Alvarez, N. Guillo, C. Martineau, B. Bueken, B. Van de Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Tauelle, D. de Vos, J.-S. Chang, K.H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin, C. Serre, The structure of the aluminum fumarate metal-organic framework A520, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 3664–3668, <https://doi.org/10.1002/anie.201410459>.
- [58] H.W.B. Teo, A. Chakraborty, Y. Kitagawa, S. Kayal, Experimental study of isotherms and kinetics for adsorption of water on aluminium fumarate, *Int. J. Heat Mass Tran.* 114 (2017) 621–627, <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.06.086>.
- [59] B. Tan, Y. Luo, X. Liang, S. Wang, X. Gao, Z. Zhang, Y. Fang, In situ synthesis and performance of aluminum fumarate metal-organic framework monolithic adsorbent for water adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 15712–15720, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03172>.
- [60] E. Elsayed, R. AL-Dadah, S. Mahmoud, A. Elsayed, P.A. Anderson, Aluminium fumarate and CPO-27(Ni) MOFs: characterization and thermodynamic analysis for adsorption heat pump applications, *Appl. Therm. Eng.* 99 (2016) 802–812, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.01.129>.
- [61] J. Ilona, C. William, T. D. Amber, Waste Heat Recovery: Technology and Opportunities in U.S. Industry, U.S. department of energy industrial technologies, 2008, <https://doi.org/10.2172/1218716>.
- [62] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 57 (1956) 217, <https://doi.org/10.6028/jres.057.026>.
- [63] T. Ozawa, Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *J. Therm. Anal.* 2 (1970) 301–324, <https://doi.org/10.1007/BF01911411>.
- [64] S. Karmakar, J. Dechnik, C. Janiak, S. De, Aluminium fumarate metal-organic framework: a super adsorbent for fluoride from water, *J. Hazard Mater.* 303 (2016) 10–20, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.030>.
- [65] S. Lowell, J.E. Shields, Powder Surface Area and Porosity, Dordrecht, Springer Netherlands, 1991, <https://doi.org/10.1007/978-94-015-7955-1>.
- [66] P. D’ans, E. Courbon, A. Permyakova, F. Nouar, C. Simmonet-Jégat, F. Bourdeux, L. Malet, C. Serre, M. Frère, N. Steunou, A new strontium bromide MOF composite with improved performance for solar energy storage production, *J. Energy Storage* 25 (2019) 100881, <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100881>.
- [67] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, A computational approach to intermolecular proton transfer in the solid state: assistance by proton acceptor molecules, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1998) 2671–2675, <https://doi.org/10.1039/a804677h>, 2671–2676.
- [68] Y. Luo, B. Tan, X. Liang, S. Wang, X. Gao, Z. Zhang, Y. Fang, Investigation on water vapor adsorption performance of LiCl@MIL-100(Fe) composite adsorbent for adsorption heat pumps, *Int. J. Energy Res.* (2020) 1–10, <https://doi.org/10.1002/er.5361>.
- [69] I.V. Ponomarenko, I.S. Glaznev, A.V. Gubar, Yu.L. Aristov, S.D. Kirik, Synthesis and water sorption properties of a new composite “CaCl<sub>2</sub> confined into SBA-15 pores”, *Microporous Mesoporous Mater.* 129 (2010) 243–250, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.09.023>.
- [70] J. Pátek, J. Klomfar, M. Součková, Solid-liquid equilibrium in the system of CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O with special regard to the transition points, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2260–2271, <https://doi.org/10.1021/jc800009w>.
- [71] T. Nonnen, S. Beckert, K. Gleichmann, A. Brandt, B. Unger, H. Kerskes, B. Mette, S. Bonk, T. Badenhop, F. Salg, R. Gläser, A thermochemical long-term heat storage system based on a salt/zeolite composite, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 2427–2434, <https://doi.org/10.1002/ceat.201600301>.
- [72] B. Tan, Y. Luo, X. Liang, S. Wang, X. Gao, Z. Zhang, Y. Fang, Composite salt in MIL-101(Cr) with high water uptake and fast adsorption kinetics for adsorption heat pumps, *Microporous Mesoporous Mater.* 286 (2019) 141–148, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.039>.
- [73] J. Canivet, J. Bonnefoy, C. Daniel, A. Legrand, B. Coasne, D. Farrusseng, Structure-property relationships of water adsorption in metal-organic frameworks, *New J. Chem.* 38 (2014) 3102–3111, <https://doi.org/10.1039/C4NJ00076E>.
- [74] S. Ushak, M. Suárez, S. Véliz, A.G. Fernández, E. Flores, H.R. Galleguillos, Characterization of calcium chloride tetrahydrate as a phase change material and thermodynamic analysis of the results, *Renew. Energy* 95 (2016) 213–224, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.04.012>.
- [75] K.K. Meisingset, F. Gronvold, Thermodynamic properties and phase transitions of salt hydrates between 270 and 400 K IV. CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, *J. Chem. Thermodyn.* 18 (1986) 159–173, [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(86\)90130-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(86)90130-8).

- [76] Y. Sun, A. Spieß, C. Jansen, A. Nuhnen, S. Gökpınar, R. Wiedey, S.-J. Ernst, C. Janiak, Tunable LiCl@UiO-66 composites for water sorption-based heat transformation applications, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 13364–13375, <https://doi.org/10.1039/D0TA03442H>.
- [77] A. Jabbari-Hichri, A. Auroux, S. Bennici, Effect of NaOH addition on the thermochemical heat storage capacity of nanoporous molecular sieves: heats of water vapor adsorption on various nanoporous molecular sieves, *Int. J. Energy Res.* 41 (2017) 1134–1149, <https://doi.org/10.1002/er.3697>.
- [78] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta* 520 (2011) 1–19, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
- [79] P. Gao, X.F. Zhang, L.W. Wang, R.Z. Wang, D.P. Li, Z.W. Liang, A.F. Cai, Study on MnCl<sub>2</sub>/CaCl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> two-stage solid sorption freezing cycle for refrigerated trucks at low engine load in summer, *Energy Convers. Manag.* 109 (2016) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.055>.



## Supplementary information

**Figure S1.** EDX calcium mapping of AF-Ca<sub>1</sub> (a), AF-Ca<sub>2</sub> (b) and AF-Ca<sub>3</sub> (c)



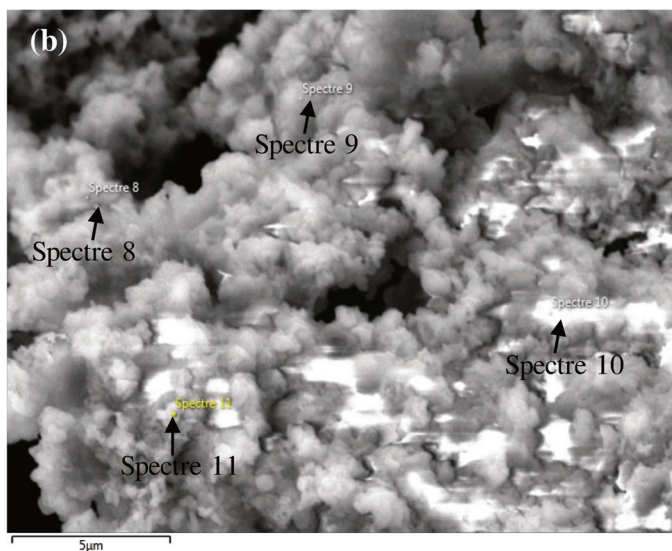
Spectra 2	
Element	Atomic %
O	48.25
Al	26.75
Cl	16.88
Ca	8.12
Rapport Ca/Al	
0.30	

Spectra 3	
Element	Atomic %
O	47.10
Al	24.72
Cl	18.16
Ca	10.02
Rapport Ca/Al	
0.41	

Spectra 4	
Element	Atomic %
O	48.51
Al	26.28
Cl	16.13
Ca	9.09
Rapport Ca/Al	
0.35	

Spectra 5	
Element	Atomic %
O	49.69
Al	27.68
Cl	14.45
Ca	8.17
Rapport Ca/Al	
0.30	

Spectra 6	
Element	Atomic %
O	47.47
Al	25.84
Cl	17.97
Ca	8.72
Rapport Ca/Al	
0.34	

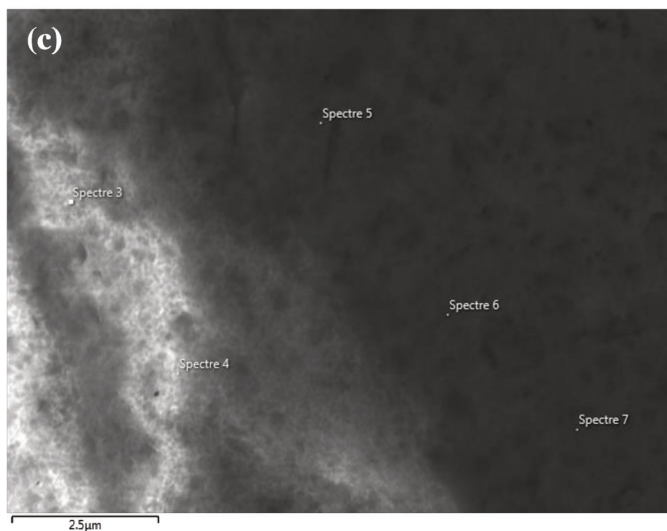


Spectra 8	
Element	Atomic %
O	43.22
Al	20.90
Cl	24.01
Ca	11.87
Rapport Ca/Al	
0.57	

Spectra 9	
Element	Atomic %
O	43.05
Al	19.70
Cl	23.76
Ca	13.49
Rapport Ca/Al	
0.68	

Spectra 10	
Element	Atomic %
O	39.52
Al	15.29
Cl	28.60
Ca	16.58
Rapport Ca/Al	
1.08	

Spectra 11	
Element	Atomic %
O	46.07
Al	23.47
Cl	19.60
Ca	10.86
Rapport Ca/Al	
0.46	



Spectra 3	
Element	Atomic %
O	60.44
Al	6.32
Cl	24.16
Ca	9.08
Rapport Ca/Al	
1.44	

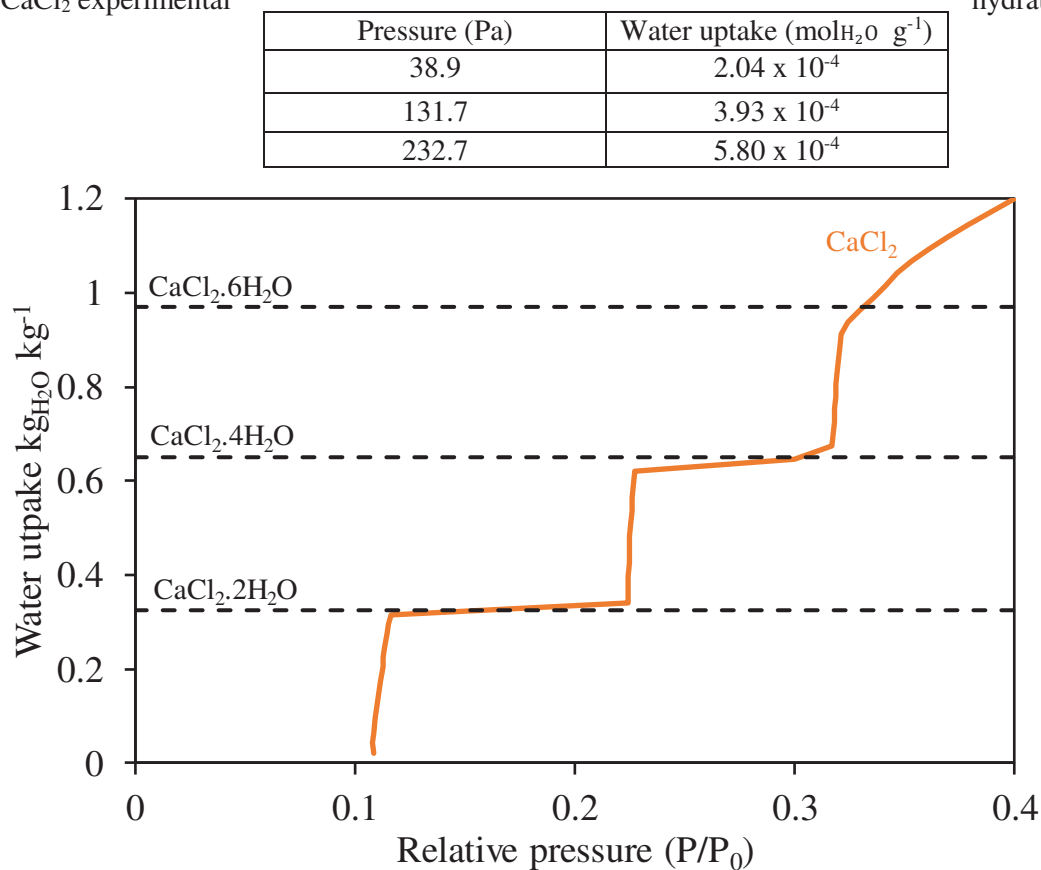
Spectra 4	
Element	Atomic %
O	54.01
Al	3.87
Cl	27.95
Ca	14.17
Rapport Ca/Al	
3.66	

Spectra 5	
Element	Atomic %
O	38.24
Al	4.91
Cl	37.69
Ca	19.16
Rapport Ca/Al	
3.90	

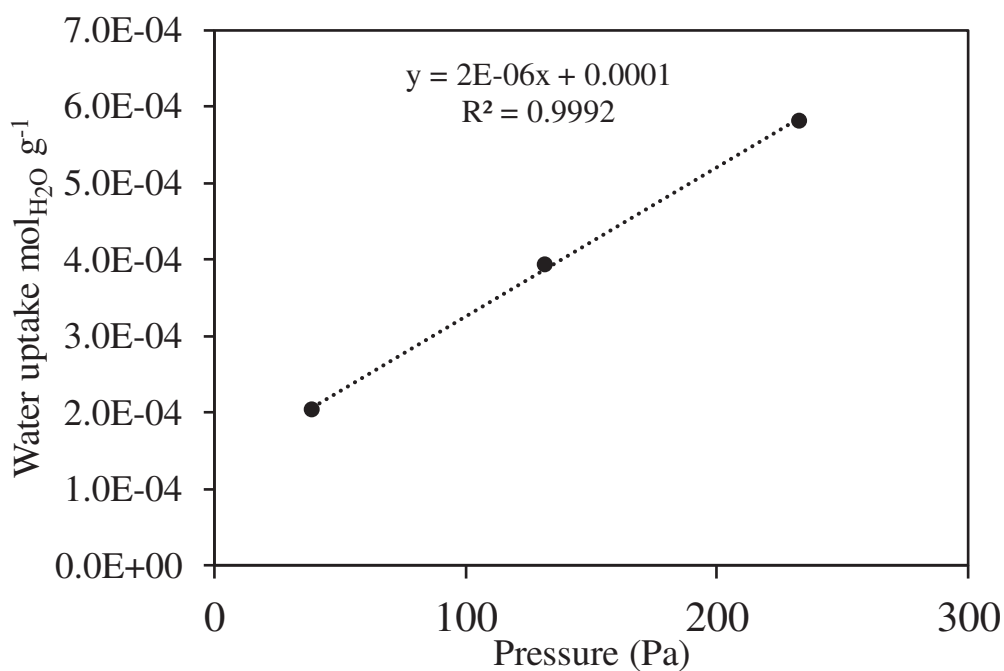
Spectra 6	
Element	Atomic %
O	57.40
Al	5.58
Cl	25.11
Ca	11.91
Rapport Ca/Al	
2.13	

Spectra 7	
Element	Atomic %
O	56.23
Al	9.61
Cl	22.80
Ca	11.36
Rapport Ca/Al	
1.18	

**Figure S2.** Water adsorption isotherm of CaCl<sub>2</sub> at low relative pressure. Horizontal lines represent CaCl<sub>2</sub> experimental hydration states.

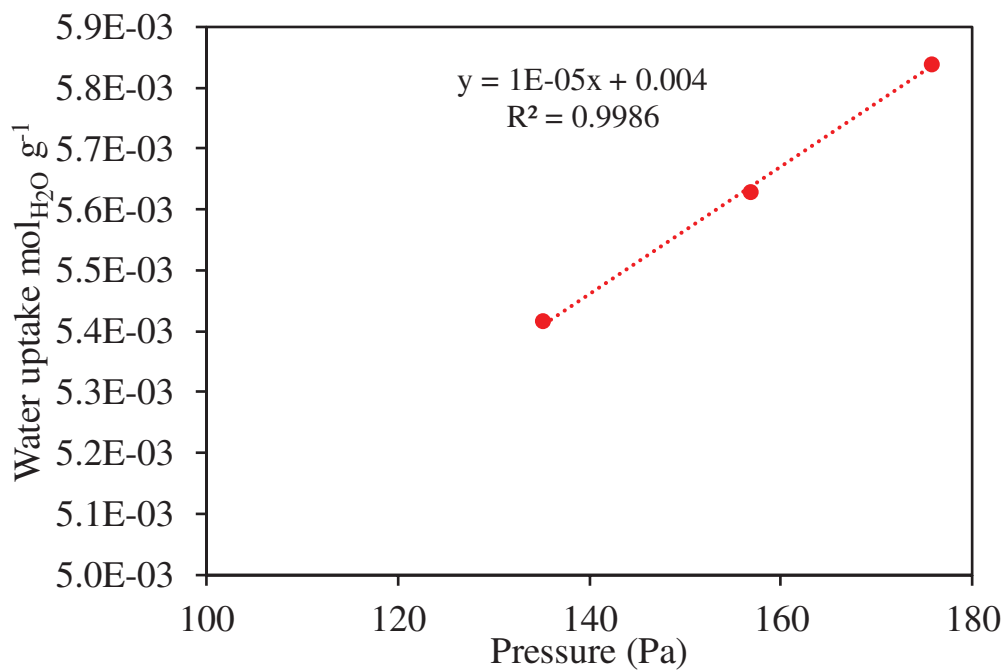


**Figure S3.** Henry constant determination of aluminium fumarate (AF)



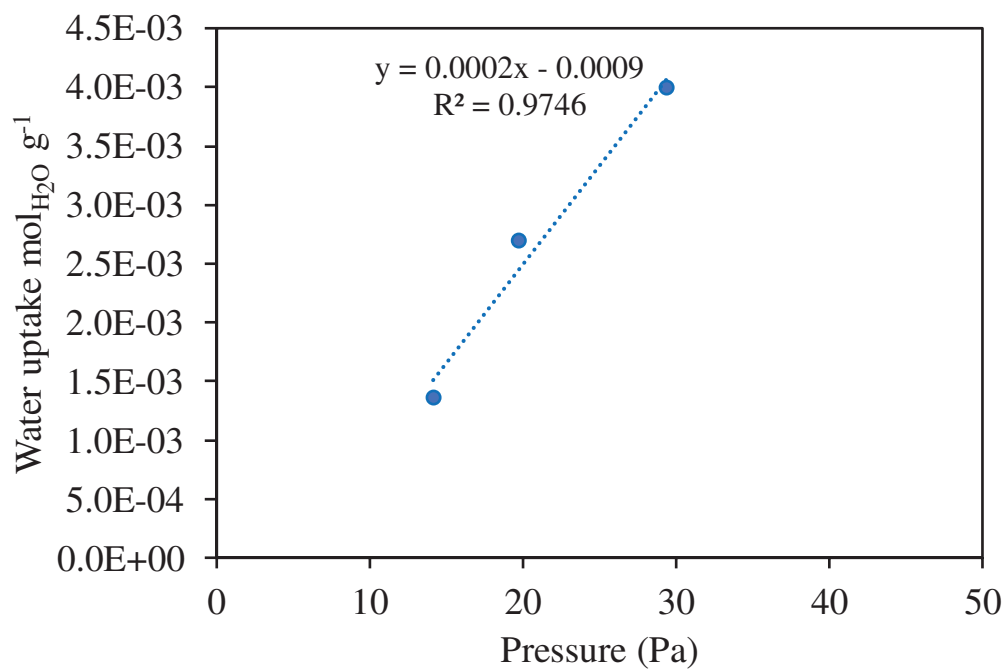
**Figure S4.** Henry constant determination of AF-Ca<sub>1</sub> (25 wt.% of CaCl<sub>2</sub>)

Pressure (Pa)	Water uptake (mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> g <sup>-1</sup> )
135.2	5.42 x 10 <sup>-3</sup>
156.9	5.63 x 10 <sup>-3</sup>
175.8	5.84 x 10 <sup>-3</sup>



**Figure S5.** Henry constant determination of AF-Ca<sub>2</sub> (37 wt.% of CaCl<sub>2</sub>)

Pressure (Pa)	Water uptake (mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> g <sup>-1</sup> )
14.2	1.35 x 10 <sup>-3</sup>
19.8	2.70 x 10 <sup>-3</sup>
29.5	3.99 x 10 <sup>-3</sup>



## Conclusions

Dans cette partie trois matériaux composites à base de fumarate d'aluminium et de  $\text{CaCl}_2$  ont été étudiés pour le stockage thermochimique de la chaleur. Tout d'abord l'impact du dépôt de sel sur les propriétés des matériaux a pu être mis en évidence. L'introduction de sel réduit significativement la surface spécifique (passant de 952 à environ  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) ainsi que le volume poreux du fumarate d'aluminium. Nous avons montré que le matériau hôte ne subit pas de changements majeurs dans sa structure et dans sa morphologie avec l'incorporation du sel.

L'impact du dépôt de sel sur les propriétés ciblées des matériaux composites étudiés a été rapporté dans cette étude :

- Augmentation graduelle des capacités de stockage d'eau et de chaleur en fonction de la quantité de sel déposé :  $0.27 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  et  $638 \text{ kJ kg}^{-1}$  pour le fumarate d'aluminium contre  $0.68 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  et  $1840 \text{ kJ kg}^{-1}$  après dépôt de 58 %massique de  $\text{CaCl}_2$ .
- Amélioration de la cinétique d'hydratation pour les composites par rapport à la matrice en raison d'une plus grande affinité de la surface pour l'eau.
- Réduction progressive de la cinétique d'hydratation en fonction de la quantité de sel déposé par suite des limitations diffusionnelles.
- La présence de sel rend la désorption de l'eau plus difficile à cause d'une interaction plus forte entre le composite et l'eau qu'entre la matrice et l'eau, mise en évidence par la détermination de l'énergie d'activation de la déshydratation du MOF seul et du composites AF + 58 %massique de  $\text{CaCl}_2$ .
- Après une perte d'environ 5 à 6%, une stabilisation des capacités de stockage du composite fumarate d'aluminium + 58 %massique de sel a été obtenue après 4 cycles d'hydratation/déshydratation montrant la stabilisation du sel par la matrice bien qu'une partie de celui-ci se soit présent en surface.

Les résultats obtenus pour les matériaux composites à base de fumarate d'aluminium en font des candidats prometteurs pour des systèmes de stockage thermochimique de la chaleur. Cependant plusieurs limites persistent. Une diminution importante de la porosité a été obtenue après incorporation du sel. Après imprégnation par seulement 25 %massique de sel la porosité du composite obtenu est considérablement réduite passant d'une surface spécifique de 959 à  $57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  avec un volume poreux qui évolue de  $0.54$  à  $0.07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Il a été montré que le sel ne se déposait pas uniquement à l'intérieur de la porosité mais pouvait également bloquer l'entrée des pores et se déposer dans l'espace entre les particules de MOF. L'augmentation de la quantité de sel déposé implique donc une augmentation de la résistance à la diffusion de l'eau du matériau et donc une cinétique d'adsorption d'eau qui diminue.

Les meilleures capacités de stockage ont été obtenues pour le composite qui présente la plus grande quantité de sel. Cependant, une présence importante de sel en dehors de la porosité a été observée, ce qui peut avoir un effet néfaste de corrosion.

Ce travail ouvre la voie à l'utilisation de composites basés sur une matrice hôte de fumarate d'aluminium. Par la suite, afin d'augmenter la quantité de sel déposé à l'intérieur de la porosité, l'utilisation d'une matrice hôte possédant des tailles de pores supérieures peut être envisagée (mésopores et/ou macropores).

## **Chapitre IV**

**Structure hiérarchisée de la matrice hôte fumarate d'aluminium /  
alumine : Conception et application aux composites matrice hôte –  
CaCl<sub>2</sub> pour le stockage thermochimique de la chaleur**

### **Publication II**



## Résumé

Les résultats obtenus dans la première partie de ce travail ont montré l'efficacité des composites à base de fumarate d'aluminium. Dans cette optique une nouvelle matrice poreuse à base de fumarate d'aluminium a été utilisée dans cette partie d'étude. Cette matrice est composée d'une membrane de fumarate d'aluminium supporté par une alumine mésoporeuse (AF/Al). Ce composé hybride, synthétisé par nos partenaires du Laboratoire Multimatériaux et Interfaces via la méthode de synthèse « reactive seeding », possède une porosité hybride microporeuse/mésoporeuse. Cette méthode de synthèse utilise les atomes d'aluminium terminaux insaturés en surface de l'alumine pour réagir avec le précurseur organique (dans notre cas l'acide fumarique) afin de créer une membrane liée au support. Le développement de cette matrice hôte a plusieurs objectifs : (1) maintenir les capacités de stockage du fumarate d'aluminium, (2) limiter le blocage de la porosité par un dépôt de sel dans la microporosité et également dans la mésoporosité et (3) obtenir un composite avec une grande quantité de sel déposé sans présence de sel en surface.

Dans la première partie, les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés de stockage de la matrice AF/Al ont été étudiées et comparées à celles de l'alumine mésoporeuse (Al) seule et au fumarate d'aluminium (AF) préalablement étudiés. L'influence de l'incorporation de  $\text{CaCl}_2$  (entre 22 et 61% massique) ainsi que l'impact de la matrice hôte sur les propriétés structurales, sur la morphologie et sur les propriétés de stockage des matériaux composites a été évaluée dans la deuxième partie de ce chapitre.

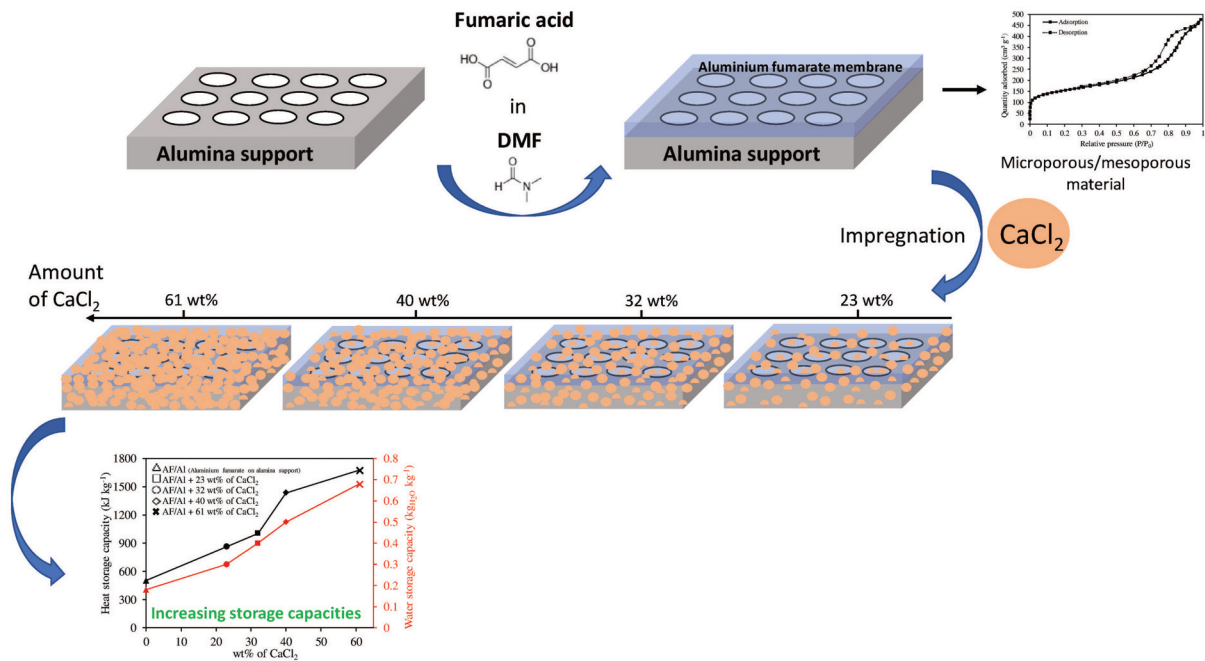
Les résultats de cette étude sont détaillés dans la publication ci-après intitulée « Hierarchical aluminium fumarate metal-organic framework – alumina host matrix : Design and application to  $\text{CaCl}_2$  composites for thermochemical heat storage » publié dans *Journal of Energy Storage*, 50 (2022) 104702.

Hierarchical aluminium fumarate metal-organic framework – alumina host matrix: Design and application to  $\text{CaCl}_2$  composites for thermochemical heat storage, 50 (2022) 104702.

Copyright (2021) Elsevier B.V.

DOI : 10.1016/j.est.2022.104702

Disponible en ligne : <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104702>







g e2armedt. C2s atritf atupuruhtoe dng rCeoe dMetopraper a, a. atudfiad g a2s u, dntfcedng rChg atupuruhtoe dng rChg opra hrturce, aduMo g uca hceeroMarf s 2Gywoetops etaotapere2uCorC, h aro/UB7fde dng rChg o lhg ere2aometopraper a, aReos aot. C2s atritopru a, hrao, at rixa, orCouhro praAnihtqeparo/~q7f) uras ad. C2s atritoulcedng rChg dng ere2aog atum puruhtoe dng rCeg e2rf6E) zEdes acae 2Aadaa, rCf g a2s u, rapuru2a, oCo 2s acalaraC atq/USCU7fMetdta, fbs adhg ern e n dMeto rttudAa, oCo-g Po uld' ) dC, ar2rrrCf durd3g rCfbs ag rF2hradMetas aCe, , a, adidHf oilo praAnihtd qpraper a, oedg rCeoeabafiuCaCa, cae 2iros ae2a, ae2J31oLoluroSos fNCour, aro2io, a2arg rCaos aoup2g edeg uhC2bulohg ern oe n o Caa, a, aduix2erCoeMadhrCaf re2a, e) g ag xreCaucOedng rCeoeC, opram tarAae attuixu2s g n runeC, g atupuruhtul oilas ag e2rf6as adheC2d o uld w5Lli =Li Lwsi dMeto seCf a, drug olH9adulHSaeC, olH9Uf fbs ao t. C2s atrifa, adud tMaradMets a, oAAadg atdMfbs as eCudeC, o aC2rthf a, o pmuro2io ed rCe2uCoebS11oLoluroUos orCoerfbs aoz raa-edng rChg o lhg ere2aome dng rCeos. xrn at2h 2hratcearas ararCoCeg a, e) zEdae) zEd eC, e) zEd' lurdH9adHSaeC, olH9Uf auldng ern e n dta, aratpa 2Ad fbs bs ad s6e, turp2uCo2u2s arg t6eC, ps. tn edbs ere 2ar2h toulas arathdCf o g e2armedaeraprataC2a, oCo) r f f6JaeC, obexdof JH9Uf rauxtarAa, as e2eCo rC raetaoC2s aeg uhC2buldng ern e n dte, tduceq a raetaoC2s aeg atm upuruhtoe dng aoul6E) zEd fbs aoxat 2xedeC aoxa2MaaCo\*<sub>Ryb</sub> adu2edpura o Audhg aoeC, are2uailog n rupuruhtoe dng atupuruhtoe dng atatou2erCa, o Ms aC2s ag e2rf6Metd. C2s atrifa, Mfbs dHSf dng ern e n dReta, aC2s ito uh2 ug aeE) zEdMetas ag e2armedia 2a, durdhr2s arthaeCeg e2rf6duro LeLd6jedH

E) ae deC, e) zEdMaradhr2s arag praf Ce2a, dMfbs o rllaraC2u uC2aC2oil o LeLd6. x. o rC ipraC2Ma2Cattorg praf Ce2uClfbs aas ut2puM, arto Marao ed rCa, ae2J1oLoluroUos 2prururidng praf Ce2uClf f33ad f31ol f33eC, o JH9g Paul6e deLd6si swuuch2uCo2as eCudMarae, , a, oCoC rag aC2o ulol f33og Poe2ruug o2g pare2hraoC2iolHf of oulog e2rf6fbs ao ug putr2ato lurg a, oMarao2 aCo, ma, ae2J1oLoluroUos 2fbs aoux2erCa, o ug putr2ato Maraoedxadh, oCoae2uCo2u2s ag e2rf6dta, e) zEdae) arde deC, as aede2 uC2aC2u a2arg rCa, o. s ag n edeCed ttoetduroafeg pd6S~Lerfi) zEd do ~SLerfi) zEdoUlLerfi) zEd eC, oJLerfi) zEdcluroratpa 2Ad os ~o~Soul o eC, oJdM2s auldLeLd6, apur2a, aC2e) zEdpuM, arf6

2ZT C3characterifation og. aterials

2ZT N2 and water vabor adsorhtion isot3er. s

bs ao 2af2redb prapar2ato Marao, a2arg rCa, o lrug o ( so e, turp2uCo z o , aturp2uCo2u2s arg taux2erCa, ae2-Jq9oLoluroUos dntfcedng radurp- rCn6radNCm t2hg aC2af epeC0eppere2ht6GnruridoeCed ttr6as adud t6exuh2dH) f o Maraouh2etta, ae2J31oLoluroUos oCota uC, er. oAe hhg fbs aotpa rK o thrle aeraetof<sub>Ryb</sub> oMarao arAa, drug as arYb6fRhCeharo- yg g a2b- badhr6t2eC, er, oakhe2uCohtnrf oeg a2s u, oe, ep2a, olurog n rupuruht o ug puhC, to6wqoS@Curg f6b2edpura oAudhg aometoat2g e2a, ox. o uCAar2Cf as aeg uhC2buldtkh oC2ruf aCoe, turp2uCo2u2s auidng aoe2e o rad2Aaopratt2raaulol f) fbs ag atupuruhtoe dng aometo ed h2e2a, drug o 2s aoe, turp2uCo xreC s oulo 2s aor2u2s arg to htrCf o 2s aorRera2hfu. Carm i edaC, e6r[i Oq a2s u, oxa2MaaC2GzG1o= 1HUSaeC, olH9f6

bs apuradrf6q r2rkh2uCoMeto a2arg rCa, o. aeCed trCf as ae, turpm 2uCo xreC s auld s6e, turp2uCo2u2s arg o6r[i g a2s u, f6

5 e2a2eAepure, turp2uCo2u2s arg tMaroeduo a2arg rCa, o x. dntfcedng n rug ar2h to~) dAoeppere2ht6Ra2MaaCo@eC, oJ11f oilo tud, tapra2ae2a, dC, aroAe hhg ae2J31oLoluroUos adMaradta, f6Vae2hAao shg n r2 oMetoAera, olrug ol o2ioq] 8 oe2S3oLoluroUos aoturp2uCo r2u2s arg t fbs adheC2d auldurxa, oMe2arotafpratta, oCoCf auldMe2aroparo Cf oilq as. , re2a, deg p6h6

2ZT C3e. ical analysis

NC, h 2Ad o uhp6, qd6t g eap2n edag r2tniCopa 2rut up. 6NG-wy\*0 6ELbKEatpa 2rug a2ardrug ol urxedeWRNf oAKw( oMetdta, o2io, a2arm g rCaos aeg uhC2buld rhg fbs aeg pd6tMaro2ae2a, dMfbs oeg rF2hraoil o i s\*<sub>w</sub>u6eC, d (w~e2b~11oLoluroUos aafpa 2a, e hre . ailds adNGwy\*o am An aotat2g e2a, ae2bS8 f6uettatt6s arapru, h r2nd2 as adleo uC2aC2u Meto a2arg rCa, dMn adur6e soug putr2a2e2a rllaraC22g atmC2s adeg ao

teg pd6xe2 s fbs adMug aethrag aC2aeC, a, dhpoxarf dMfbs rCo±SHU8 f6

2ZT Wray howder diggraction

GuM, aro4me. q rllre 2uCoep2arCtoMaroara ur, a, oCoeoGE ( ed 2n ed 4par2Gruo, rllre 2ug a2ar6bs aof a2s ardeC, t6ohtnrf olhDx re, re2uCoeb JH9Uv6e2aruug o2g pare2hrao fllre 2uf reg t6Marao udh 2a, ae2S0 xam 2MaaCo3oeC, o31° Mfbs ot2aptoulo1HJ9°f6Gs etaon aC2X e2uCoMetoparm lurg a, ohtnrf o2s aorEud2aoE3S1™ 6 ug g ar r6bedng rChg ~lhg ere2a o - w) olrug oRE\*) o\*y0, rllre 2uCoep2arCtoMaroara aol6eg xrn faa Cm Aar2d l.\*Tq e2xeta6n aC2XarQf wARyE f6deLd6f6si sw6eC, deLd6Hf swo pe2arCto eg adrug as ad rfs\* uraq e2xeta6[LGT\*QJm@nl~]3aeC, o 1Jm@nl1J3aratpa 2Ad f6

2ZT ScanninDelectron . icroscohy HSEM4

\* eCGrCf oca 2uCog n rut up. o6\*y- oMetoparlurg a, dntfcedng oYarto - ardCdu g pe 2g n rut upa6L aC2a6a s Cudif rkhag ato n rut2h 2hrato , adE CnAar2i6q adP. uCoupare2Cf ae2S6oKf6

2ZT Q(-) SC study og water sorhtion and 3eat storaE

bs adMe2ardurp2uCo epe r2 eC, . , re2uCo2, as. , re2uCo2 ae2dur6s ao , rllaraC22eg pd6toMaroAeche2a, dntfcedng arg uf reAg a2n oCed taro 6B0b uhp6, o2ioeo, rllaraC22ed6t eCGrCf o edirg a2ar6f\*L06\*a2eg o \*y( \*A\*oyKwobBm\*L06eC, oeos hg n r2 of aCare2uro6\*a2eg o5 yb\*A\*0b , hrrCf os. , re2uCo2eC, q as. , re2uCo . dMfbs B6Metdta, o2io, a2arg rCaos 2s aeg ettoeAudh2uCoAar2ht2g aoeC, o2g pare2hraoC, o2s aog uhC2bul o e, turxa, z, aturxa, oMe2arh6\*L0Metdta, o2io, aethraos as ae2aradeta, zo t2ira, o, hrrCf os as. , re2uCo2, as. , re2uCo2pru attatourathdCf olrug o eC. o seCf at6Co ug putr2uCo2eC, zur62h 2hrat6ruhC, d g f6uldud, dMarao pd6 a, oCoeCoupaCokher26 rh rkd6fbs acaFparg aC2e2 uC, r2uCo2os eAao xaaCq at rixa, oCq a2er6C2s apraAnihtqeparo/~q7f6

Rrafi. as ag aethrag aC2oMaroaparlurg a, ae2e2g utps arn qratthrao hC, arq r. zshg n oerfium66S1g P6g rC<sup>-j</sup> o~18 dW f6) ur6s ag as. , re2uCo t2apt6s aoteg pd6toMaroas ae2a, ae2J31oLoluroUos o2s aozg pare2hrao reg rCf drug 63ad6f31oLoluroUos f6arlurg a, ae2e2e2a6oLz g rC0hC, aro , r. oerfium66S1 r6as as. , re2uCo2pru att6Met62h, ma, ae2S3oLoluroUos o. o tMf2s rCf drug o, r. o2ios hg n oerfium66S1 aog aethrag aC2os eAaoxaaCo erra, ouh2uluro2Muopuruhtog e2n at6edng rCeoe d6eC, oedng rChg o lhg ere2aome dng rCeoe) zEd6eC, o2s aoruratpuC, rCf oLeLd6f6) zEd eC, o LeLd6f6) ug putr2ato64Lerfi) zEd eC, o4Lerfi) doratpa 2Ad f6\*rg n6ro g aethrag aC2oMaroaparlurg a, dur6s aedng rChg dng ere2aos ut2g e2rf6 6E) 0eC, o urratpuC, rCf deLd6f6) o ug putr2at6eC, rapuru2a, praAnihtd oCo 2s acalaraC ao/~q7f6s ag ut2radAeC2rathd6Mfbs ad rAaC2s aradur6s ao teCaailo ug per2uCo2erfium66S1 aeg aethrag aC2e2e2eCooFparg aC2Meto , uCadhC, ar6s adeg ao uC, r2uCo2dMfbs as aeg p2 o rh rkd6fbs as ae2fium66 t6f Cedlurg o2s aoxeCooaFparg aC2Metoth2e 2a, olrug o2s e2ra ur, a, o , hrrCf os aoe 2hed, as. , re2uCoaFparg aC2uCour, aro2io, a2arg rCaos as aC2s eph. oAedatfbs adCaer6Caf re2uCo2u2s arathdCf os ae2fium66t6f Ced Metdta, o2io, a2arg rCaos as ae2uCo2oCf oC<sup>-j</sup> Mfbs oCof2g e2a, arurruailo ±S1oCf oC<sup>-j</sup> fbs aotrCf Cedra ur, a, o, hrrCf os as. , re2uCo22apo, n oCu2b ra2hrC6u2s aorC2ed6xeta6dCael2ar6o9s f6

bs acaAudh2uCo2u2s adMarf s 2u2s ag e2armed, hrrCf os aot a uC, os. m , re2uCo2eC, q as. , re2uCo . adMet6Curg ed6a, dntfcedng oYk6f6oMfbs r6as ao Me2ardurp2uCo epe r2 eC\*L0Meto a2arg rCa, dntfcedng oYk6f6o

$$W = \frac{W(i)}{W_{hyd}} \tag{6100}$$

$$SC_{H2O} = \frac{(W_{hyd} - W_{dehyd})}{W_{dehyd}} \tag{6500}$$

Ms ar6b 6nraprataC2as adMarf s 2u2s ag e2armedg aethra, ae22g ad2o 5. . , at6s adMarf s 2u2s adMa2e, turxaC22eg aethra, ae22ar6s adR2s. m , re2uCo22ap6eC, 6. , as. , , at6e, turxaC22Marf s 2e12ar6s ad a uC, q as. , rem 2uCo22ap6s r. at2a6fbs r6opru a, hrao eC6at2puttr6aduo ug per6as ao Me2ardurp2uCo2u2s, aturp2uCo2prur2at6u2s ag rllaraC22tud, t fbs ao ed hm 62a, q as. , re2uCo2s ae2e2e2e2a a2arg rCa, o. deCf oC2io uCtn are2uCo2s ao

rad2Aæg uhC2ailøe s o ug puCaC2rCpar aC2fa0eC, ðs arruMCs ae2b t2uref aparlurg eC atk6 e2aroAepuraturp2uCo0Ca2h t0, e2e0Mara0, a2arm g rCa, olrug o2s aota uC, os. , re2nuCh0\* rC a02s aos. , re2nuCora0e 2nuCort0eo , rilhtnCndg r2a, 0ru attoS9cD97æg pd2tail0s adeg ag ett0Mara0ðe a, o rC2u0s abBrnT\*L0æppere2htaCar, ar0io ug pera0s a0rCa2h t0bs a0f eg m 0id0rChg xar0Msn s0raprataC20s acre2uail0, rilhtnC02u0rC2n0Crae m 2nuCrae2a0ta0Fpa 2a, 0u0 a raeta0etdeg pd0r0n0a0 a raetatoU070bs ht0eo rad2Aad 0g ed0eg pd0g ett0Met0ta, 0C0s a0Fparng aC20eruhC, 0g f 00

s. 3eRultRand diRuarRion

xTTP ost. atrices

xTTP Structural and te tural hroerties

bs apouruht0t2h 2hratos eAao xaaColhd0 s ere 2arr0a, ohtn0f o( s0 e, turp2uCo2u2s arg t04me. o, n0re 2nuCo64WT0t0t eCCn0f oadh 2uCog nm rut up. 06\*y- 0æC, 0Me2ar0e, turp2u2z, aturp2uCo2u2s arg t0f0Gs. tn um sag n0eb sere 2arr2h toth soetotpa rX othrl0e a0erae0g atupuruhto 0K\_g atu0æC, 02u20dpurao0K\_puruht0u0Audg atoera0thg g 0r0n0a, 0rCob0ex0d0J00 ) r0f 000 ts uM00s a0f s0e, turp2u2z, aturp2uCo2u2s arg t0ul0e00s ag e2r0fo tud0 t00bs a0 ps. tn um sag n0eb prupar2ato ul0 t. C2s atr0a, 0 ed0g rChg 0 lhg ere2a0- w0e0) 00erao0du0f n0aColuro2s aote0aoulo ug perrit0CoM0r0s 0 ed0g rC0e0E00eC, 0s a0CaM0s. xrn 02h 2hra0E0) zE0dt 2h, m, 0s arat0

E0ts uM00e02 pa0n0ritu2s arg 06 s ere 2arr2h oulog n0 rupuruhto ug m puhC, t00 sere 2arr0a, 0x. 06J00e0re0n0 rC raeta0rC02s a0eg uhC2bul0f 0to e, turxa, 022u0M0k0h0r0x0rhg 0ratt0ratt00GzG10= 1HS00 ha0u0s a0F0r2aC a0 ul0æ0rf a0Chg xar0ul0g n0 rupurat00S0æ0d0u0M0eC, 0 uC2Chuht0rC raeta0u0 2s a0eg uhC2u0l0( s0e, turxa, 0eC, 0æ0df s 2s. t2arrat0du0p0e20GzG10> 100 rad2a, 0u0æ0g ed0Chg xar0ul00erru0M0g atupurat0eC, 0-00 s0 uC, aCte2u0Co rC2u0s apurat0e20GzG10> 1000 n0 rupuruhto0Audg a0e uhC2dur0g ut2u0lo 2s a0u20dpurao0Audg a0il0E0) 00ex0d0J00

Ed0g rC0e0F0s r0r00 pd0K0tu2s arg t02 pn edul0g atupuruht0g e2arr0ed0 M0r0s 00M0n a0Madt0aXCa, 0. t2arrat0du0p0e20GzG10= 100JH00s a0u0 e2u0Co ul0s aos. t2arrat0du0p0rC02s a0( s00r0tu2s arg 0r0to s ere 2arr2h oul0puruht0 0 0err0n0f 0rug 0s a0Cu0m0r. t2æ0C0rC20emf f raf e2a0u0n t0eC, 0pe at0durg a, 0 x. 0C2ar0per2h 0u0C2æ 20æ0H00æF2hred0puruht0 0UJ 70bs r00hf fat20s e20 2s apurat0n0at0era0 a2arg rCa, 0x. 0s atr0n0æ0ts epa0æC, 0Chg xar0ul0rC2arm le r0eb uC2æ 20M0r0s rC02s æ0f raf e2at00 hr2s arg ura0s ad2aapCatt0ul0s a0 epn0r0. 0 uC, aCte2u0Co hrr0n0f 0e20s r0s 0ra0e2A0aprat0ratt0M0r0s 0Cu0 der0p0e2æh0raAaed0s r0s 02u20dpurao0Audg a06JH-0 g 00f 000bs a0 puruht0 0r0pra, ug rC0eC20 ug atupuruht0rC0c a0s a0g atupuruhto0Audg a0 0ex0d0J000r0at0p0Cn0k0d0ur0e0g ut2æ0d0ul0s a0u20dpurao0Audg a0æ0er0x0d0 0K\_g n0ru0= 1H90 g 00f 000bs r0t0to uCXrg a, 0x. 0s apurat0n0a0g r02n0x2u0Co M0sn s0raAaed0æ0x0rue, 0 r02n0x2u0Co0s a0g atupurat00rug 0-0u0l0C0g 00 M0r0s 00g eFrg hg 0 urrat0puC, rCf 0u00purao0 reg a2ar0ul0S0S00g 0) r0f 00S000 N02s æ0rCf a0ul0g uC0d0. ar0e, turp2u0C0l0H0< GzG10< 1000æ0s a0e00eg pd0 r0to s ere 2arr0a, 0x. 0æ0rad2A0ad 0ærf a0 epe r0 0M0r0s 00s a0eg uhC2bul0( s0 e, turp2u0Co r0ætr0f 0f re, h0d0 0M0r0s 00s a0rC raeta0rC0per2æ0pprat0ratt0 rC, n0e20f 0æ0ærf a0Ry0b0hrle a0era0e00C, aa, 0s ad0pa rX 0thrl0e a0era0u0l0 ed0g rC0ed0Met0g a0ethra, 0u0x0a0S0q 00f 000bs a0Caer0d 00Caer0g n0 r0a 2u0Co ul0s a0r0tu2s arg 0h0f fat20s e20s ad0hrle a0e, turp2u0Co uC2Chat0u0a0 hro lrug 0s a0g uC0d0. ar0u0g h0p0d0æ. ar0hC2n0æ0s r0s 0GzG10r0æe s a, 0eC, 0 epn0r0. 0 uC, aCte2u0Co0af rC0t0

bs aos. xrn 0E0) zE00g e2r0fo0F0s r0r000e0 ug x0rC0e2u0Co0l02 pa00eC, 0K0

Table 1 baF2hreb s ere 2arr2h taul0h0ppur200

( eg ao	* <sub>Rybo</sub> 0g 00f 000	bu20dpurao0Audg a0 6 g 00f 000	- atupuruht0Audg a0 6 g 00f 000
E)0	q3q00	1000	1H00
E0d0	-S0q00	JH-00	J000
E)zE00	9S-00	1000	1000

e Ta2arg rCa, drug 0Ry0b0æ0k0e2u0C00  
 x Ta2arg rCa, olrug 0R0i og a2u, 0epp0a, 02u02s a0e, turp2u0CoxreC s oulo2s a0 r0tu2s arg 00

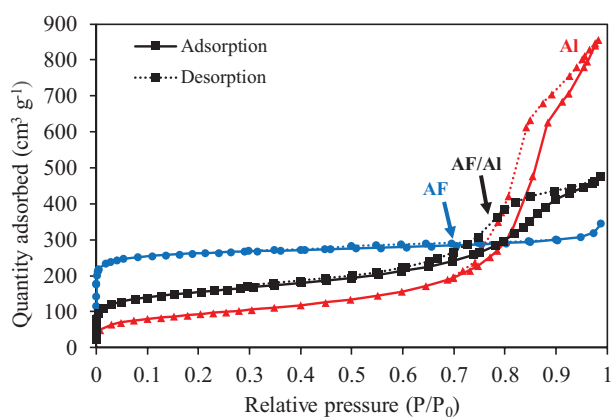


Fig. 1. ( s0e, turp2u2z, aturp2uCo2u2s arg t0ul0E0) æ0æ0C, 0E0) zE00

e, turp2uCo2u2s arg t0raAaed0f 0s a0prataC a0ul0x02s 0g n0 rumeC, 0g atum puruht0t2h 2hrat00C, aa, 0s ads 0erpaC raeta0u0s a0Cn0r0f a0æ, turp2u0Co eg uhC20rC02s a0e, turp2u0CoxreC s0æ20u0M0ra0e2A0aprat0ratt00GzG10< 1H300 e0C0æ0t r0xa, 0u0s a0g n0 rupurat00d0t0f 0eC, 0rC, n0e20s a0 aAadn upg aC2u0log n0 rupuruht0 0rC02s a0eg pd00bs a0f a0Care2u0Co0l0s a0g n0 rum puruht0 0g r0s 2ur0f rC0e2ad0rug 0s a0ed0g rChg 0hg ere2a0- w0) 0g xreC0æ00 ) hr2s ar02s a0prataC a0ul0æ0s. t2arrat0du0p0rC02s a0( s00r0tu2s arg 0eC, 0r00 d0 e2u0CoraAæ02s a0a0F0r2aC a0ul0x02s olreg a0M0r0eC, 0æ0F2hred0g atum puruht0 0rC02s a0E0) zE00p0M, ar00bs a0Cerru0M0s. t2arrat0du0p0e20GzG10= 1H0-1000rC, n0e20to2s a0a0F0r2aC a0ul0e0t0g ed0beg uhC2bul0h0C0rurg 0Madt0n , aAad0pa, 0g atupurat00reg a0M0r0Opuruht0 00M0s r002s aos. t2arrat0du0p0 rC02s a0rCf a0ul0 00-1000GzG10r0to s ere 2arr2h oul0puruht0 0err0n0f 0rug 0 Cu0m0r. t2æ0C0rC20emf f raf e2a0u0n t0eC, 0tpe at0lurg a, 0x. 02n0x2u0M0r0e2h 0u0C2æ 20æ0æ0F2hred0puruht0 00bs a0g a0ethra, 0tpe rX 0thrl0e a0 era0u0l0s r00eg pd0æ02s uh0f s0u0M0r0s 0C02s e2u0l0E0) 0 ha0u0s a0prataC a0ul0 g atupurat00r0æ0d2A0ad 0s r0s 00S0-0g 00f 000bs e0C002u02s a0, aAad0pa, 0g n0 rupuruht0 00e0s r0s 0hrle a0era0e0g æ0C0g ura0æ0er0x0d0urp2u0C0r0at0 rC02s a0g e2arr0e0C, 0u0f a2s ar0M0r0s 0s a0prataC a0ul0æ0F2hred0g atupuruht0 0 uh0g oullar0leAurex0d0 uC, r0u0Ct0uroM0e2aroAepuro, rilhtn0r0l 00M0sn s0r0to rh red0urap20g ed0g ett0eC, 0s æ02æ0rC0l0r0æ0) zE00prataC20e0s r0s 02u20dpurao0Audg a0l000g 00f 000bs a0æ0æ000eC, 0æ0r0u0æ0e2u0l0g atupuruht0 0g n0 rupuruht00Audg at00bs a0pura0r0n0a0, r02n0x2u0Co0GzG100raAaed02s a0 prataC a0ul0g atupurat00M0r0s 0pura0 reg a2ar0æ0tt0s e0C00g 0) r0f 00S000bs a0 ed0g rC0e02h 2hra0E0) zE000g pdat0æ0x0rue, 0pura0r0n0a0, r02n0x2u0C0x0am 2Maa0C0eC, 0s00g 0x0h0æ0tt0u0s e0C00phra0e00bs a0g eFrg hg 0C02s a0pura0 r0n0a0, r02n0x2u0Co0l0E0) zE00r0e02e0t0g ed00ro, reg a2ar02s e0Coluro0e06J 100 ug pera, 0u0f 00S000g 0at0pa 2A0ad 00prux0d0 0 ha0u0s a0durg e2u0Co0l0s a0 E0) 0g ag xreC0æ000 rug 0s a0part0pa 2A0a0ul0h0r0f 0E0) zE00æ0ts at02g e2r0fduro LeL00s a0r0æ02A0ad 0g ed0t0n0a0ul0s a0g atupurat0e0. 0g r02s a0e att0l0 2s a0rC urp0re2a, 0æ0d0u0s a0g n0 rupurat00reg a0M0r00M0sn s0 uh0g 00g putao , rilhtnC0ed0d0g r0e2u0C0u0C02s a0e, turp2u0C0

bs a0g urps ud0f. a0l0teg pdat0Met02h, m, 0x. 0\*y- 0g 0f rCf 0) r0f 00S000 Ed0g rChg 0lhg ere2a0ts uM00e0f f 0ig are2a, 0f0e2aCa, 0t0ps arn 0eb0ts epa0 per2h 0at0ul0r0n0a0 11-31100g 0) r0f 00e000bs a0hrle a0g urps ud0f. a0l0E0) zE00 a0F0s r0r00Madt0aXCa, 0T0u0CCa 2a, 0æ02M0r00to uC2æ0rC0f 0æ00x0r0t00s epa0 t2h 2hra0 u0Aarr0f 0s ad0hrle a0ul0ed0g rC0e0) r0f 00S000æ0C, 0) r0f 00-000C, aa, 0 2s a0m0raf h0er0t0puCf. 0ts epa, 0g urps ud0f. 0ul0ed0g rC0e0e0f f 0ig are2a, 0 per2h 0a0 reg a2art0ul0-11-91100g 0eC, 0 uCf 0ig are2at0p0d0u00000g 0M0r0s 0 , r0tur, ara, 0pura0u0l0-11-91100g 0rC0 reg a2ar0xa2Maa00s a0per2h 0æ0e ur, m rCf 0u0s a0pura0r0n0a0 r02n0x2u0Co0) r0f 00S000 r0f 000 00r0Cu2u0C0ar0a, 0C0E0) z0 E0d0p0M, ar00bs a0rae 2A0a0ta, rCf 0t. C2s atr0p0ru att0hta, 0rC02s r0t02h, 0 pru aa, t0M0r0s 0e0ta, rCf 0æ. ar0æ02af re2a, 0u0C02s a0ed0g rC0e0th0ppur20e m uhC2Cf 0uro0s a0 s0eCf at0rC02s a0E0) 0g ag xreC0æ0g urps ud0f. 0æ0ed0uram pur2a, 0x. 0æ 0æ0æ0æ0Uq700

bs a04me. 0 r0lre 2u0f reg t0ul0s a02s raad. C2s atr0a, 0puruht0tud0 t0era0 ts uM0Co0) r0f 00-0e0d0f 0M0r0s 02s a0ps 0ta0t2h 2hra0uloRetud2a0E3S1TM 6 ug g ar r0ed0ed0g rChg 0lhg ere2a0g 0rCa2a, 0x. 0r0E0) 0\*y-000bs a04WT0 p0e2arCaul0p0r0p0ra, 0E0) at0 uC0t02aC2u0M0r0s 0s e2u0l0s a0 ug g ar r0eb w0) 0

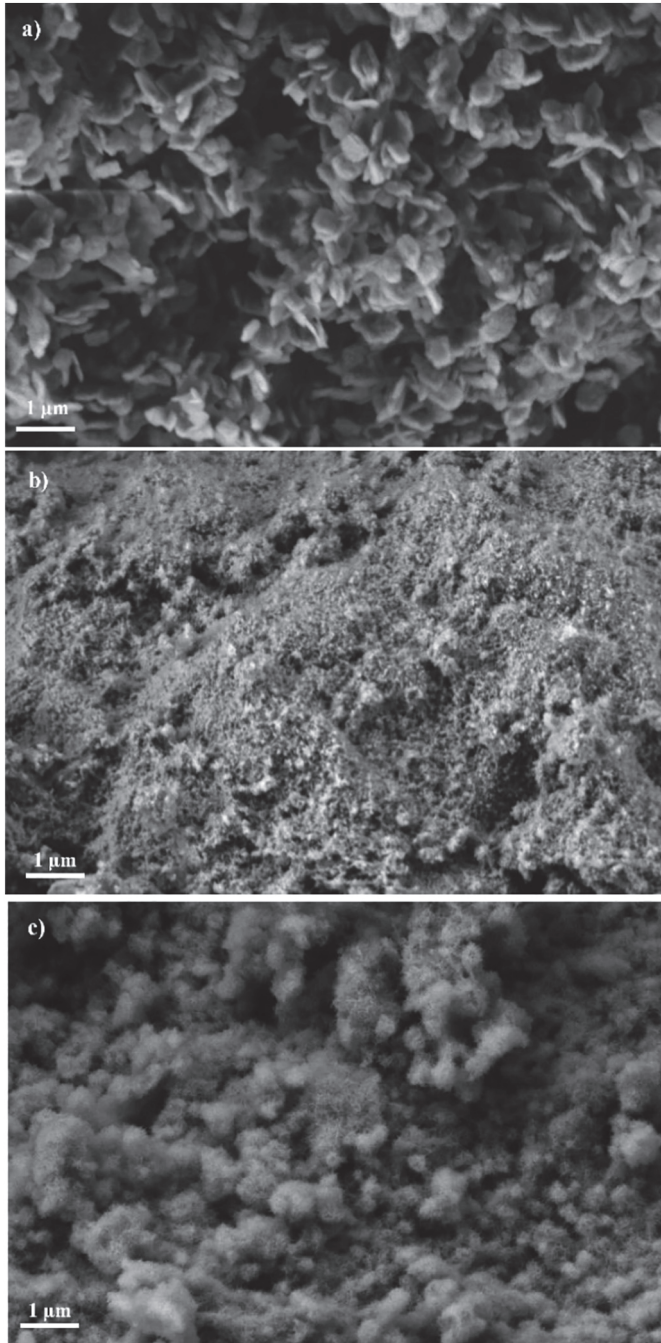


Fig. 2. \*y- arg ef atauloE) αxO) zEdteC, α OEdō

E3S1eC, Cūog phrrl qsetato uhd αaq a2a 2a, Iōs aC WI qe2arCaulōs ao t. C2s atrīā, aedg rCeds uMto-dMaeOeC, αrue, qaeOte2eruhC, o-9αU3ω 99° fettrf Ca, αUō-JJ0α6U110eC, αUUI0trafia 2uCt0tts uMrf eCēdēg ut2b eg urps uhtot2h 2hraoulyrīdēw. α uCttr 2aC2bMfīs o2s aodiMo ed rCe2uCo 2ag pare2hraēppda, Iōs aC WI qe2arCaulē) zEdto uCttr 2aC2bMfīs o2s e2uho t. C2s a2yā, ē) dMfīs qaeOte2b 1Hω Ufōs 1Hω-JEeC, dSIE° e2rkh2a, o 2uōs aedhg rChg dhg ere2ag ag xreCali uMaAarōs atapaeOteradMīn aro eC, αhttmC2aCtaōs eCōs utaauloperaC2E) αrīg nrērd αuōs aōYN nū) ag m xreCatot2h, m, ox. oT uCf o2bedēd/317oeC, ox. o\* nVat 2arōa2bedēd/US7fōs ao radē2AadMaeOCattailōs aēdē dīlhtnūCpaeOαFpēdēCtōs aēxtaC aulqaeOto radē2a, αuōs aedhg rCēthppur2rCōs aq nllre 2uCoqe2arCaulōs aē) zEdē tudh Iō

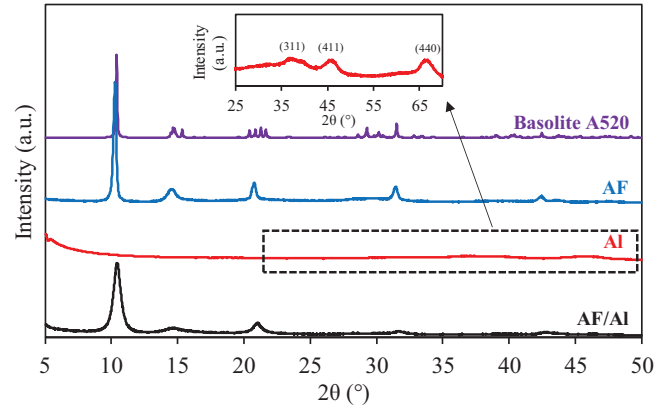


Fig. 3. 4WT qe2arCaulōRetudhōE3S1™ Irug αLeg xrn f aC CrAartlō q e2exetao eC, αFparīg aC2b4WT qe2arCaulē) αēdēC, ē) zEdteg pdtIō

xTIT ater vahor sorhtion isot3er. s

bs aoMe2arotur2uCortu2s arg toux2erCa, oluroE) oE) zEdēC, oEderao ts uMCoCo) rI IōUōT rllaraC2b hrAaots epatōMaraoux2erCa, αCo ug perrtuCo Mfīs o2s aortu2s arg to, arrīā, olrug oCnūrf aCoe, turp2uChōs aoE) oMe2aro turp2uCortu2s arg tōs uMaeCōrīs epa, o hrAadMfīs eCēCerruMōs. t2aratrē2b dūMraē2AaqrattthratIōEg uCf o2s actudh tē2h, m, αE) o2s etōs adūMat2eIm XCrl durōMe2arē2uMo uC aC2re2uCtōGzG1o< 1HōudūMa, α. αēts erpo rC raetadrug olIō αuolHōGzG1o,eC, o2s aCēctdf s 2uC raetae2s rfs aro uCm aC2re2uCtIōLug pera, o2uog n rupuhtōE) o2g atupuruhtōE dafas nkrīā o ug pd2ad o, rllaraC2bMe2aroe, turp2uCo sere 2arrt2h tōMfīs oeo2 paonō rtu2s arg Iōbs rto2pa nX o2s epaulo2s aoMe2arohp2eOao hrAaortoradē2a, o2uog uCudē. arrīg hēdē. aroC2are 2uCtōUō7fōs aCnūrdēdC raetaulhp2eOaoto , ha2uog uCudē. ardurg e2uChōs aCrt2e. arotōlla 2Aad αuhC, a, αCōs ao lurg αlōhrle as. , ruF. dIōye sōhrle as. , ruF. dēCās uMaAaroxrC, eCoe e, , rī2uCe2bi 2swog udh hdox. os. , ruf aCoxuC, rCf Iō) hr2s arops. tn edl o e, turxa, αē. arto eCōs aCq aAadupōMfīs o2s adhtēdēreCttr2uCūā epnīē. o uC, aCte2uCoē2s rfs oradē2AaoprattthratIōs aofparīg aC2ēdrtu2s arg to rafia 2s adhparpurttr2uCaulōs ataq rllaraC2b pataulōtuxra, oMe2aro3J7fō bs ao, aturp2uCortu2s arg o2s uMto2s aoteg ao2raC, oeto2s aoe, turp2uCo xas eAnurIōs aCēdēf aC. t2aratrē2uCoF2aC, rCf αuAarōs aC2raqrattthrao reCf aCrafia 2q rIX hē2atōCōMe2arq aturp2uCoēC, o2s aqrataC aulōrepm pa, o2atn hēdēMe2arōCōs aēdpurutrl Iō urē) zEdēputtatttrCf o rī2C 2purao trīāq rī2rkh2uCtōCōs aēg n rumeC, qg atumreCf atōs ads epaulōs adMe2aro hp2eOao hrAaortotrg nrēro2u2s ao ug xriCa, ortu2s arg touloedg rCoeC, o edg rChg dhg ere2ao w) Iō C2uGzG1o= 1Hōōs aortu2s arg o hrAas etāeC “\*\*”rīs epadūMa, α. αeo uC2Chuhthp2eOaots uMrf o2s aq hēdēCfhaC ao ulōu2s ē) qg xreCaeC, eēdīhppur2fōs adnūāulōs as. t2aratrē2uCoE) zEdētrā, h a, αCo ug perrtuCoMfīs eēdēMrf αuōs ao sere 2arrt2h tūlo E) o2s aē, turp2uCēlXCrl eC, e, turp2uCoēg uhC2uē) zEdēCōs aōAr. o

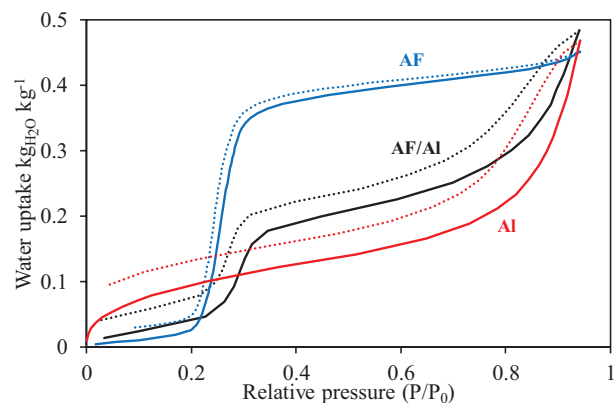


Fig. 4. 5 e2aro Aepuro e, turp2uCz, aturp2uCortu2s arg to ulō, rllaraC2b puruhtō g e2n atq aethra, e2b3ōL Iō





Table s

Gs. tn ums ag n eeb sere Zarrtzn taulE) zEdeC, o urratpuC, rCf o ug putnzatth

*eg pcho	LeLd <sub>0</sub> uC2aC2b 6M28 0°	*Rybo 6g <sup>So</sup> f <sup>-J</sup> 0	Kpuruhto aFparng aC2d 6 g <sup>-qf</sup> -J0°	Kg atuo aFparng aC2d 6 g <sup>-qf</sup> -J0°	Kpuruhto 2 auzah edb 6 g <sup>-qf</sup> -J0°
E) zEdo	10	9S-0	1H0	1HJ o	-
S-Leñi zo	S-0	JS] 0	1H3o	1H40-8 0	1H9o
Edo					
-SLeñi zo	-S0	910	1HUb	1H-66 0	1H3o
Edo					
UlLeñi zo	Ul0	3] 0	1H3o	1H06q8 0	1H9o
Edo					
9JLeñi zo	9J0	S] 0	1Hqo	1H] 6] 0	3H0x J1 <sup>-0</sup>
Edo					

<sup>e</sup> Kedhato aZarg rCa, dtrfCf dLeo uC2aC2bM28 0) aZarg rCa, α. dLGrwy\*H

<sup>x</sup> TaZarg rCa, drug dRyboakheZuCl0

TaZarg rCa, olrug oR[i og aZ u, oepdda, oZuoZ aoe, turpZuCoxxeC s ouloZ ao ruz arg 6rC0eraC2 atrf0s a0ar aC2faail0g atupururiz 0rag erCf o ug pera, 0io Z a0g atupururiz uil0s a0g eZrF0H

<sup>y</sup> TaZarg rCa, drug dTzC0aZed0/-S7H

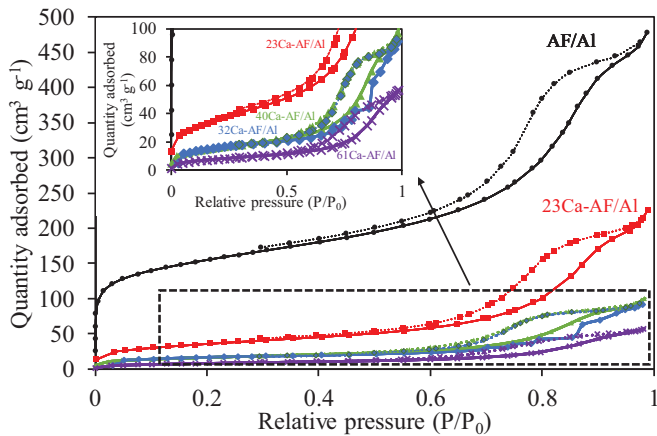


Fig. 7. (s<sub>0</sub>e, turpZuZ, aturpZuCaile) zEdeC, o urratpuC, rCf o ug putnzatth

ts uMrf oZ eZbg n rupuuriz ortopralaraC2edi oXdh, ox. oZ aoted0bs ao pralaraC2edXdhCf ulog n rupurat0ed uratpuCrxhdur0s aduMar0pam rX dhrl e aerae0S] 0g<sup>Sq</sup>-J0 (uil0s-Leñi) zEdoCo ug perruCoMz0 0eraC2b E) zEd0f atrp0e0q retzn ara, h ZuCauleZ a0g n rupuuriz0adug aceruhC, o SJ8 ort0tZrreAer0x0a0CoS-Leñi) zEd06S]02g atog ura0Z eCorCor0e) m uhC2arperZ0puxexd o, ha0Zioe0xaZar0e atrixr0z 0eC, o rpartuCoulo Z aaded0s eC0a0i0s aprataC aul0g atupurat0L uCtñ arfC 0s a0ura0Auhg hg aul0s a0g eZrF0eC, 0e0Z0ed0tt0ul0pururiz 0. aed0e, , rñuCarCoZ ao purat0s a0g eFrg hg o apuriz, aed0rC0M28 0 eC0ax0 aZarg rCa, 0Mz0 0s ao luduMrf0 0akheZuCo/-S70

$$CaCl_2 \text{ content (CA)} = \frac{V_{pmatrix} - V_{pcomposite}}{V_{pmatrix} + \frac{1}{\rho_{salt}}} \quad 6-00$$

Ms arak<sub>p0</sub>00s a0ura0Auhg a0eC, 0p0ed0Z a0, aC0z ul0eCs, , ruht0eLd0 6H3d o g<sup>-0</sup>0e ur, rCf 0i0s r0akheZuCoZ a0g eFrg hg aed0ie, rCf 0Co Z a0puruhtoAuhg ads uhq 0xadiMar0elZar0e) 0, , rñuCo63U0M28 0s eCduro phra0ed06U0M28 0H

bs a0s auzah edpura0Auhg atail0s ao ug putnzat0e A0axaaCoed h0eZa, o lrug 0TzC0aZed0/-S70 uCtñ amCf 0s aoted0 uC2aC2b0 aZarg rCa, ox. o s ag n edeCed t00eC, 0ettng rCf 0s eZS aed0u hpmat0s a0 rllaraC aul0 puraoAuhg a0xaZmaaCoZ a0g eZrF0eC, o ug putnzat0e ur, rCf 0i0s r0Zs ao ag p2 0pura0Auhg aul0s-Leñi) zEdts uhq 0xal0H9o g<sup>-0f</sup>-J00 0ex0o-00 Ms n s 0t0uZ uCtñ Z0C0Mz0 0s a0g aethra, 0edat0e 0s uhf s 0s af hat0ed0 taag toxt0n edl 0i eZa, 0Ctñ a0s a0g eZrF0urat0s r0rath0z0s uM0s eZrCo Z a0prataC aul0g atupurat0s adurg eZuCauleLd0pdhf t0t0uZ ug p0hZad o eAun, a; 0s uMaAar0Zs a0afZ0C20i0Mz0 n s 0s a0pururiz 0t0xdi 0a, 0. 0pura0

pdhf rCf ort0datt0ng purZ0C2b0 eC0praAnuht0 ouxtarAa, 0luoed0g rCng o lhg ereZñ0eLd0, ug putnzat0/-q70NC, aa, 0ed0g rCng 0lhg ereZ0- w) o rg praf CeZa, 0. 630M28 uil0ed0prataC20e0pa rX dhrl e aerae0il00g<sup>So</sup> f<sup>-J0</sup>eC, 0epura0Auhg aul0LH0 g<sup>-0f</sup>-J0 ug pera, 0i0q3q0g<sup>Sq</sup>-J0eC, o 1H3Uo g<sup>-0f</sup>-J0lurphra0e) 0/-q70

; puC0C raetrCf 0s aaded0 uC2aC20i0-50M28 0s adpa rX dhrl e aerae0 eC, 0i0ed0pura0Auhg ao uC2aCha0i0 a raeta0i0rae s010g<sup>Sq</sup>-J0eC, dHJ0 g<sup>-0f</sup>-J0 0ratpa ZAd HNCZaratZCf d 0tng r0e0<sup>Rybo</sup>eC, 0K<sub>puruhto</sub>0edat0erao g aethra, dur0Zs a0-SLeñi) zEd0eC, 0JLLeñi) zEd0 ug putnzat0C0tpr0a0i0 , rllaraC20eg uhC20ul0ed0h0ta, HNC0xuZ0 0tuh0 t0Zs a0Z auzah edpuruhto Auhg at0era0s r0s ar06LH30eC, dH9o g<sup>-0f</sup>-J0luro-SLeñi) zEd0eC, 0JLLeñi) zEd0 ratpa ZAd 0Zs eC0Zs a0aFparng aC2ed0 og aethra, o uCat00bs a0g aethra, 0i0ed0puruhtoAuhg aduro-SLeñi) zEd0prataC20aC0d 0JL0 aul0 Zs a0Fpa Z, 0raa0pururiz 0arht0g ura0s eC008 00s ao eta0il0s-Leñi) zo Edd0s r0o eC0ax0aFp0erCa, 0. 0s aprataC aul0ed0Mz0s rCng atupurat0eC, o pdhf t0lurg eZuCoXdi 0Cf 0s a0e att0rC0xuZ0 0tug a0g n rumeC, 0CerruM0 g atupurat0e

bs adng r0e0Z0Fzred0puparZat0duro-S0eC, 0JL0M28 0ed0h0eta, o ug m putnzat0thf f at0Zs eZb, rllhtuCouloLeLd0perZn dat0e0at0p0e 0ouCoZs a0 aFZarCed0hrle aul0s ao ug putnzat0XdhCf 0s a0uñ t0xaZmaaC0ed0perZn dat0 rCtZa0, 0ul0ax0Cf o ug p0hZad o, r0parta, 0rCtñ a0Zs a0purat0Ms n s 0deAato g ura0paC0purat0C0Zs a0e) zEd0s utZg eZrF0H

bs a0s auzah edpura0Auhg aul0JLLeñi) zEd0eC, n eZat0s eZu0ed0h0s ao ted0Mar0a0rCtñ a0Zs a0E) zEd0puruuriz 0Zs a0i0Z0ed0puruhtoAuhg a0Muhq o , a raeta0ed0Zs a0Me. 0i0LH13o g<sup>-0f</sup>-J0 0xhZaFparng aC2ed0 0Zr0t0 aZarm g rCa, 0i0x0alHqo g<sup>-0f</sup>-J0HR. 0C raetrCf 0s a0eLd0, uC2aC20i0J0M28 0 g ura0ed0taag t0Zi0ax0e, s arfC 0rC0Zs a0s utZg eZrF00Mz0s 0eLd0, xarCf o , r0parta, 0x0Zs 0Ctñ a0Zs a0purat0eC, 0C0Zs a0aFZarCed0hrle aul0s a0s utZg eZrF00s a0 r0s ar0aFparng aC2ed0pura0Auhg ao ug pera, 0i0Zs a0Fpa Z, o uCag e. 0x0ar0s arq ha0i0 uC2aCha, draae att0d0tug aul0s a0purat0i0 2s a0s utZg eZrred0eC, Zurg ha0i0s ao raeZuCauleC0aM0C2ar uCca Zu0to eg uCf 0purat00bs a0s. tZarat0du0pt0rC0Zs a0(s<sub>0</sub>e, turpZuZ, aturpZuCo hrAa00 r0fH000f re, hed0 o, a raeta0, ha0i0Zs a0XdhCf 0ulog atupuruht0ed0 t0ppurZu0Zs a0E) zEd0s utZg eZrF00s a0pura0r0at0ul0Zs a0E) zEd0xeta, o ug putnzat0eraCerruMar0s eC0Zs utail0e) zEd0Ms n s o eC0ax0aFp0erCa, 0. o Zs a0XdhCf 0eC, Zurg0ura0xdi 0ef aul0s adg edat0purat0x. d0eLd0, 0f H0U0

bs a0ed0 uC2aC20pa rX dhrl e aerae0<sup>Rybo</sup>0g atupuruht0eC, 0i0ed0 puruht0Auhg atail0e0eC, 0s ao urratpuC, rCf o ug putnzat0era0prataC2a, 0Co bex0d0S0H( s<sub>0</sub>e, turpZuZ, aturpZuCo0Zs arg toera0ts uMCo00) r0f H03H NC urpueZuCaule0ed0 ehtat0 adpa rX dhrl e aerae0eC, 0puruht0Auhg ao Zu0re, hed0 o a raeta0i0rae s010g<sup>Sq</sup>-J0eC, dHJ0g<sup>-0f</sup>-J0luroJLLe-E00 bs a0s r0s a0g atupuruht0Auhg aul0e0s utZg eZrF0o ug pera, 0i0e) zEd0 aFp0erC0Zs a0s r0s a0e0g uhC20ulog atupururiz 0rag erCf 0elZar0g eZrF0o rg praf CeZuCo. 0s aaded0NC, aa, 0J0eC, 0U8 uil0s a0g atupuruht0Auhg ao r0t0ZrreAer0x0a0elZar0ng praf CeZuCo. 0SS0eC, 0-90M28 0uloLeLd0 ratpa ZAd H0bs a0s auzah edpuruht0Auhg aul0s ao ug putnzat00diMaro Zs eC0Zs a0Aedat0aFparng aC2ed0 o, aZarg rCa, 0bex0d0<sup>S0</sup>0 uC0rg rCf 0eo diMar0pura0xdi 0ef a0rC0e0xeta, o ug putnzat0s eC0rC0e) zEd0uCat00bs a0 derf a0pura0r0a0, reg aZar0ule0d0S]S0Cg 00rCo ug perruCoMz0s 0e) zEd0 6J1H0Cg 0e uhq 0le rñeZa0Zs a0ed0, a0urpZuCo0rCtñ a0pururiz 00bs r0rt0 uC0Xrg a, 0. 0s a0, a raeta0ul0s a0s. tZarat0du0p0r0f H0300, ha0i0p0rum f ratt0aded0 a0urpZuCo0rCtñ a0s a0pururiz 0 urauAar0Zs a0pperrñuCaile derf a0purat000s a0e0mug putnzat0s eC0C0Zs a0phra0ed0g rC0e0s utZg eZrF00o ts uMCo00) r0f H0900bs r0g r0s Z0x0a0Fp0erCa, 0. 0e0g u, rX eZu0Cou0Zs a0 rCZare ZuCoXaZmaaC0( s<sub>0</sub>g udh h0at0eC, 0s a0hrle aul0o ug putnzat0C2arm larrCf 0Mz0 0s ao ed h0eZuCl0

bs a0\*Y- 0rg ef at0ul0s a0E) zEd0eC, 0ed0 ug putnzat0era0prataC2a, 0Co ) r0f H0( eC, 0C0) r0f H0( 0ratpa ZAd H0-Leñi) zEd0eC, 0-SLeñi) zEd0 r0f H0( e0 eC, 0x0eC, 0SLe-E0eC, 0-9Le-E0d0) r0f H0( 0eC, 0( 0prataC20tng r0e0 g urps udif r0at0i0Zs utail0o urratpuC, rCf os utZ0E) zEd0) r0f H0Sx0eC, 0ed0 6) r0f H0S 0Mz0s uhZ0eC. 0Ar0k0d0 s eCf at0elZar0Zs a0die, rCf 0ulo ed0rhg o s durn at0uhZuCl0bs a0rC2armdhtZar0purat00Zs atao ug putnzat0rag erCo hCuxZ0rH Z, 0Ms n s de rñeZat0s a0 rllhtuCaule0eZar0e0pur0s ruf0s 0s ao ug putnzat0e puC0C raetrCf 0s a0e0g uhC20ul0ed0Zu0i0-9J0M28 0, rllarm aC atorCoZs a0g urps udif. 0uloZs ao ug putnzat0era0uxtarAa, H0e0s uhf s o prataC2Cf 0tng r0e0Z0Fzred0puparZat00i0-SLeñi) zEd0Zs a0JLLeñi) zEd0







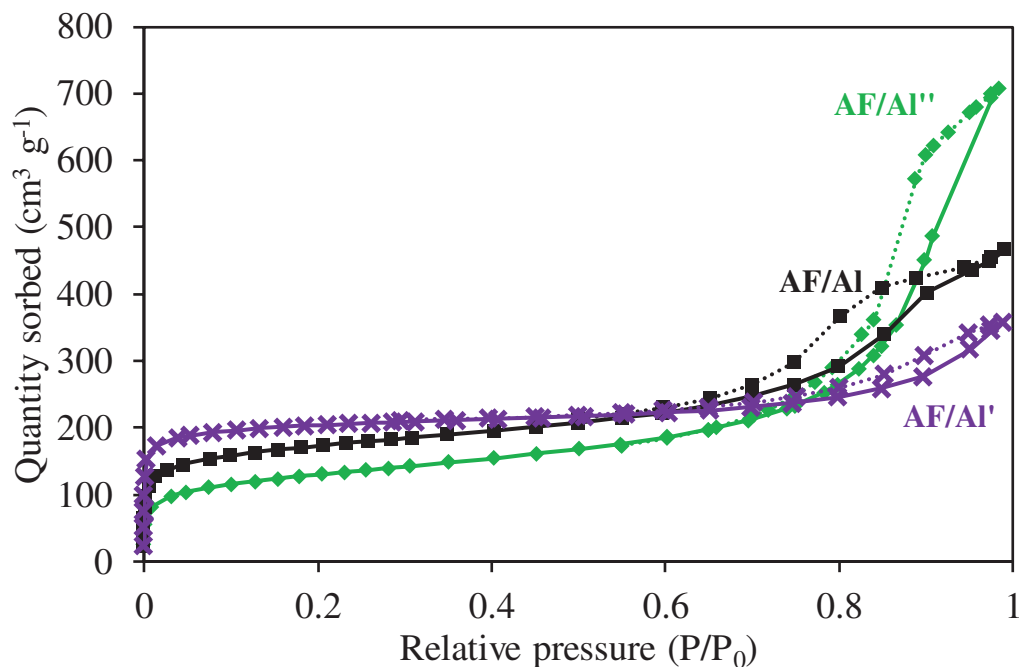






## Supplementary information

**Figure S1.** N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of three AF/Al hybrid solids.



**Table S1.** Textural characterization of AF/Al hybrid supports.

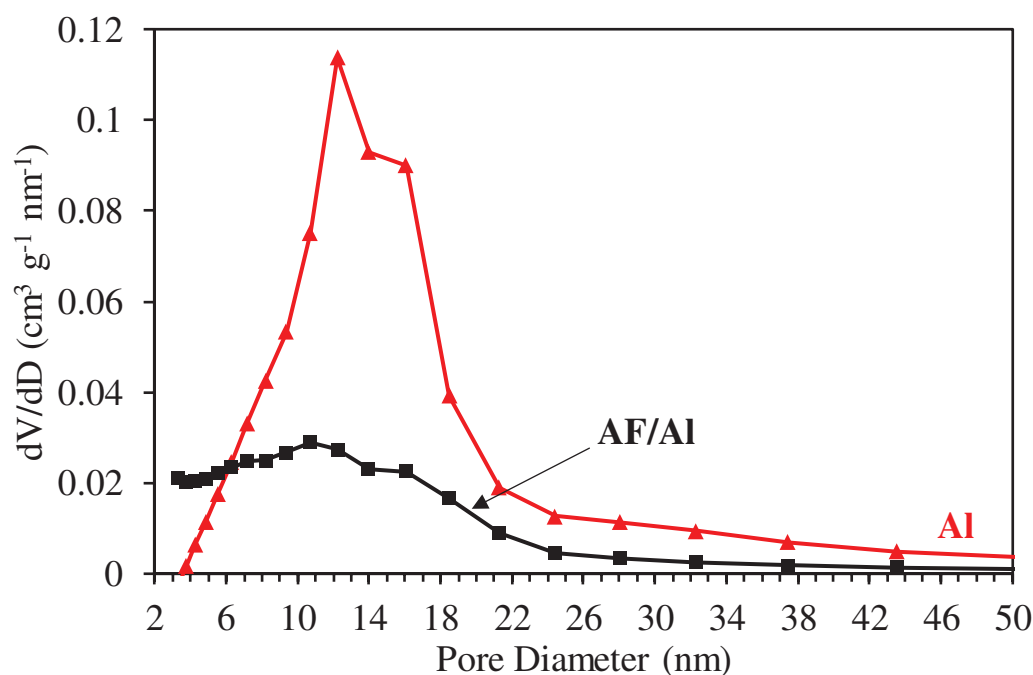
Name	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Total pore volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Mesoporous volume ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Main pore size diameter (nm)
AF/Al	623	0.72	0.48	10.7
AF/Al'	459	1.09	0.92	16.0
AF/Al''	782	0.55	0.22	9.3

The microporous/mesoporous hybrid structures based on aluminum fumarate (AF) membrane on alumina (Al) support were prepared via reactive seeding method.<sup>1,2</sup> This method allows to form a continuous well-intergrown membrane layer well bonded to the support. The aim here is to obtain well-integrated AF membrane on alumina in order to keep the access of both microporosity and mesoporosity. For that, three “aluminum fumarate - alumina type” hybrid structures were synthesized by gradually increasing the amount of fumaric acid during synthesis. N<sub>2</sub> adsorption isotherm and physical characteristics of resulting materials are presented [Figure S1](#) and [Table S1](#). N<sub>2</sub> adsorption isotherm of hybrid structures are divided in three distinct parts. Firstly, a rapid increase of the amount of gas adsorbed at low equilibrium pressures followed by slow and continuous increase of the N<sub>2</sub> amount adsorbed which can be attributed to mainly aluminum fumarate MOF but alumina contribution cannot be overlooked. Then, a third increase of the quantity adsorbed occurs at  $P/P_0 > 0.6$  as expected regarding the alumina structural properties ([Figure 1](#) in the main text). Adsorption isotherms of three hybrid

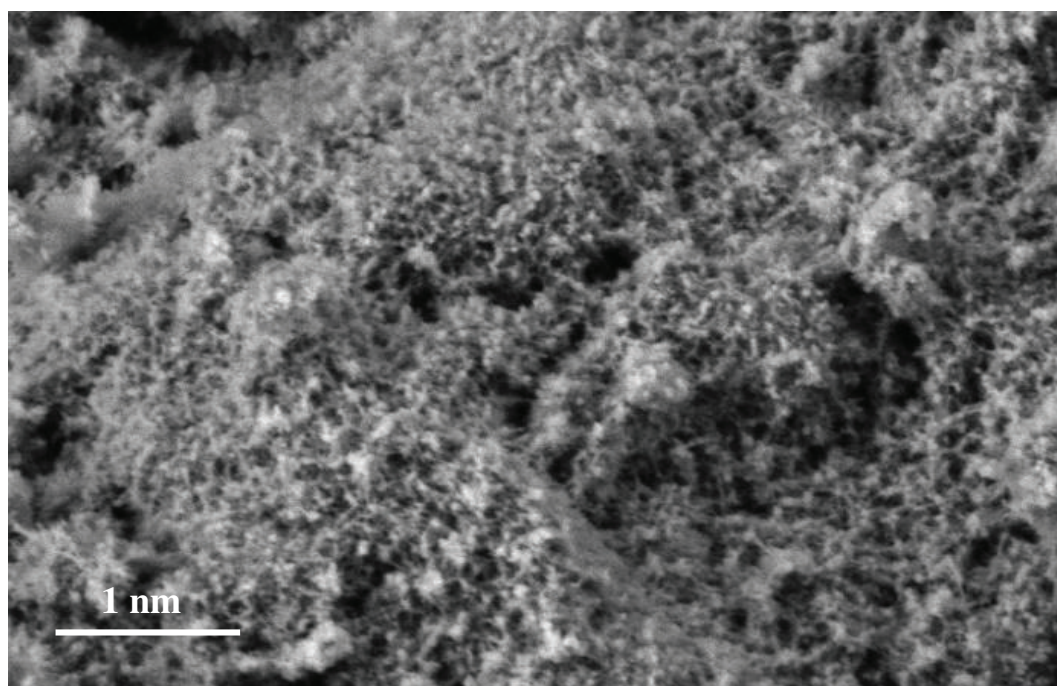


solids are thus a combination of type I and type IV isotherms characteristics of microporous and mesoporous compounds. Hysteresis loops observed in all  $N_2$  isotherms are characteristics of mesoporous compounds. AF/Al'', which is prepared with the highest amount of fumaric acid precursor (0.64 g) exhibits relatively low mesoporous volume and thus lower main pore size diameter (9.3 nm). By decreasing the amount of fumaric acid precursor (0.16 g), resulting hybrid material is almost only mesoporous indicating the partial formation of aluminum fumarate membrane (AF/Al') and higher pore size diameter than AF/Al'' (16.0 compared to 9.3 nm, respectively). AF/Al, prepared with 0.32 g of fumaric acid presented high mesoporous volume with a non-negligible part of microporosity in its structure (microporous volume /mesoporous volume ratio = 0.31). As expected, main pore size diameter of AF/Al (10.7 nm) is higher than AF/Al'' but lower than AF/Al'. The microporosity explains the high specific surface area for AF/Al ( $623 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). It is well known that higher surface area means more available sorption sites in the materials which is crucial for optimal heat and water storage capacities. In this study, it was decided to use AF/Al as hybrid host matrix in the aim of a better diffusion of  $\text{CaCl}_2$  through host matrix porosity and reduction of the micropore blocking by the salt thanks to AF/Al micro- and meso-pores balance.

**Figure S2.** Pore size distribution of AF/Al and Al determined with BJH method.



**Figure S3.** SEM image of AF/Al

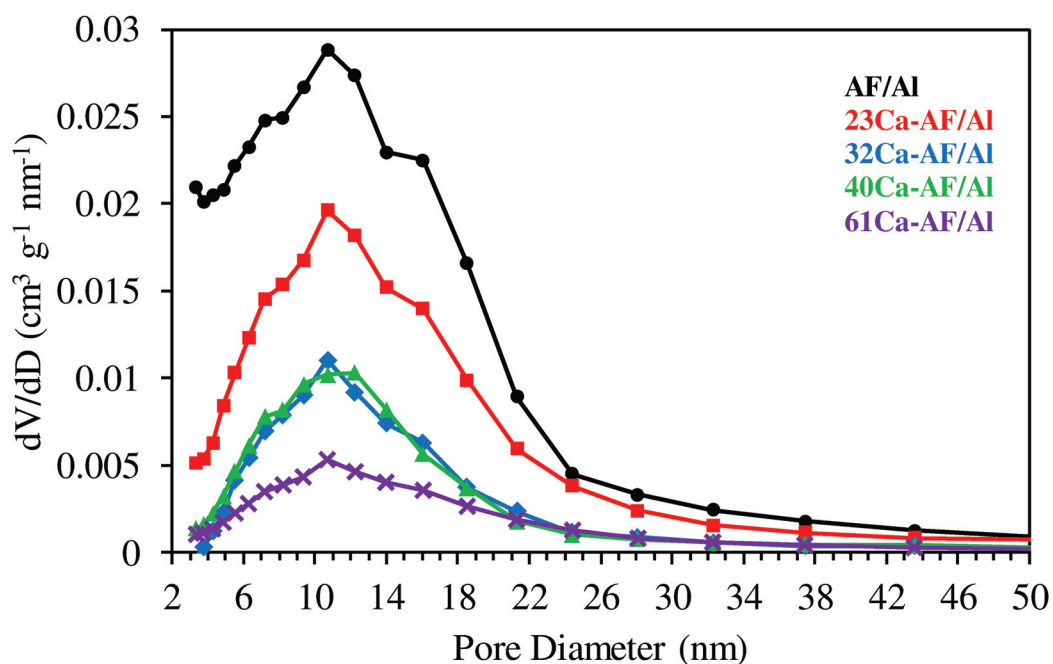


**Table S2.** Physico-chemical characteristics of Al and corresponding composites.

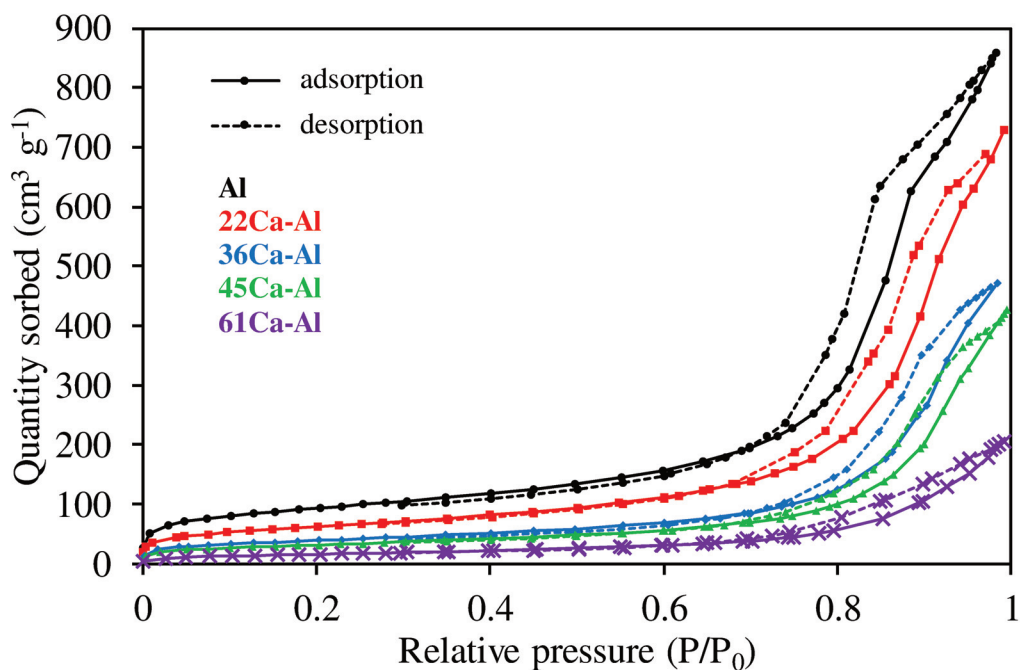
Sample	CaCl <sub>2</sub> content (wt. %) <sup>a</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>porous</sub> experimental (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	V <sub>meso</sub> experimental (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	V <sub>theo</sub> calculated (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
Al	0	324	1.33	1.27	-
22Ca-Al	22	221	1.11	1.03 (81%)	0.94
36Ca-Al	36	140	0.73	0.69 (54%)	0.69
45Ca-Al	45	113	0.64	0.57 (45%)	0.52
61Ca-Al	61	60	0.31	0.27 (21%)	0.24

<sup>a</sup> Values determined using Ca content (wt%) determined by ICP-OES. <sup>b</sup> Determined from BET equation. <sup>c</sup> Determined from BJH method applied to the adsorption branch of the isotherm (in parenthesis: the percentage of mesoporosity remaining compared to the mesoporosity of the matrix). <sup>d</sup> Determined from D'ans et al.<sup>3</sup>

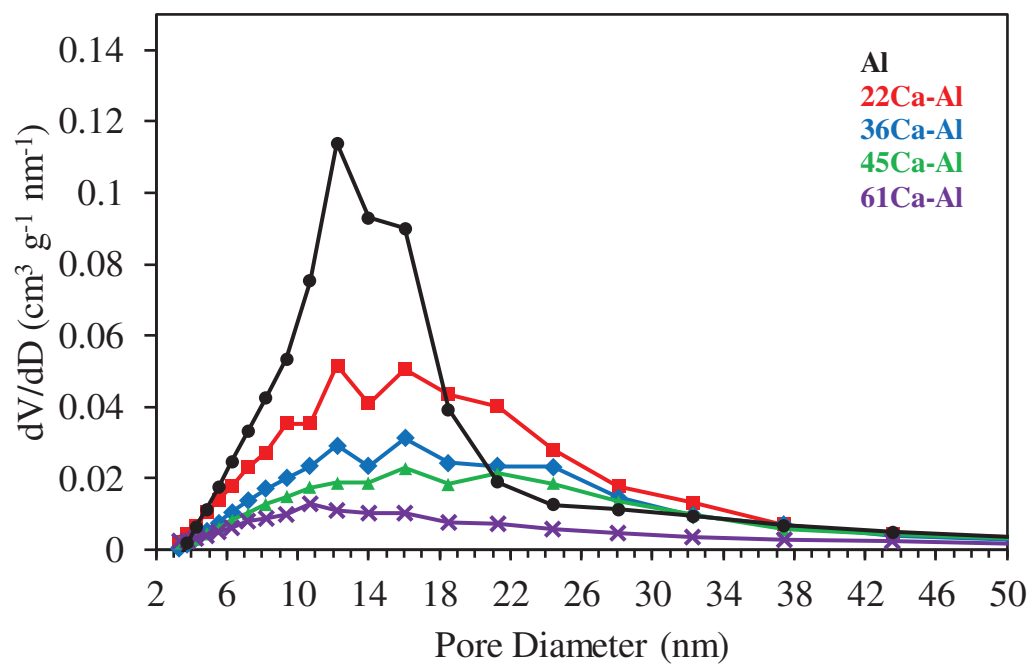
**Figure S4.** Pore size distributions of AF/Al and corresponding composites determined by BJH method.



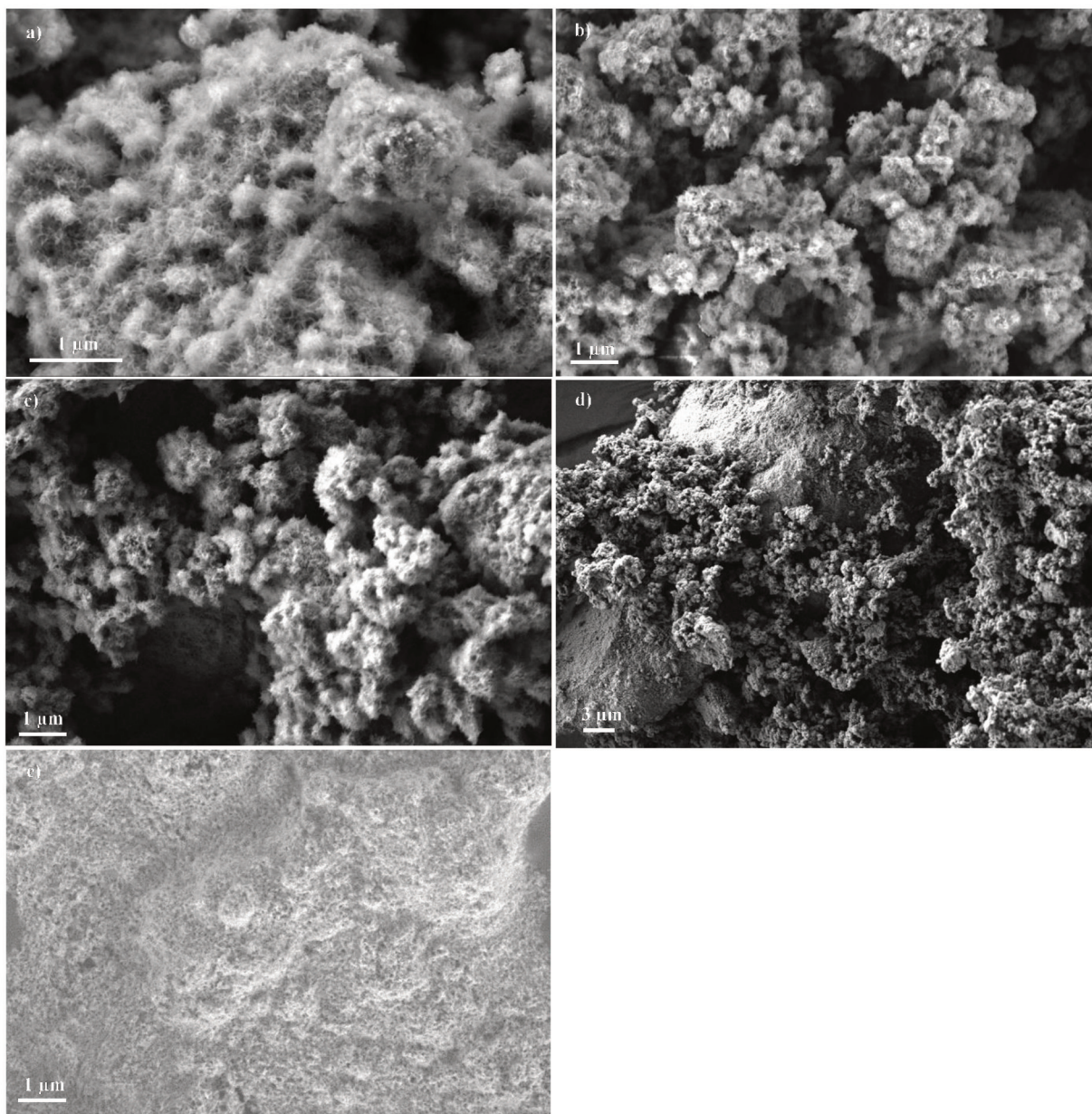
**Figure S5.**  $\text{N}_2$  adsorption/desorption of Al and corresponding composites.



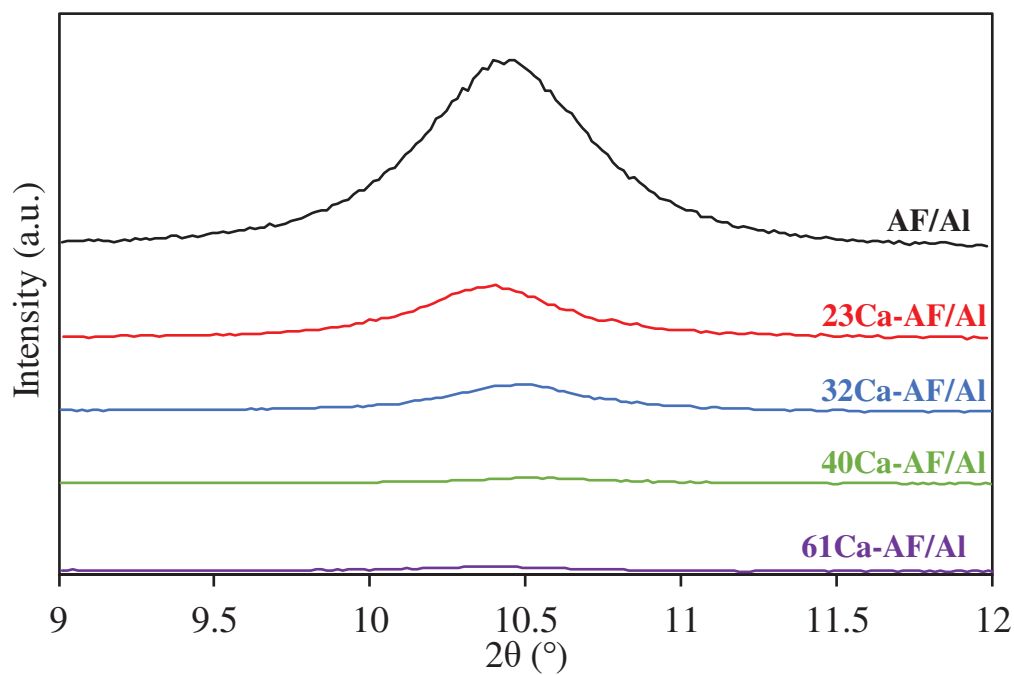
**Figure S6.** Pore size distributions of Al and corresponding composites determined by BJH method.



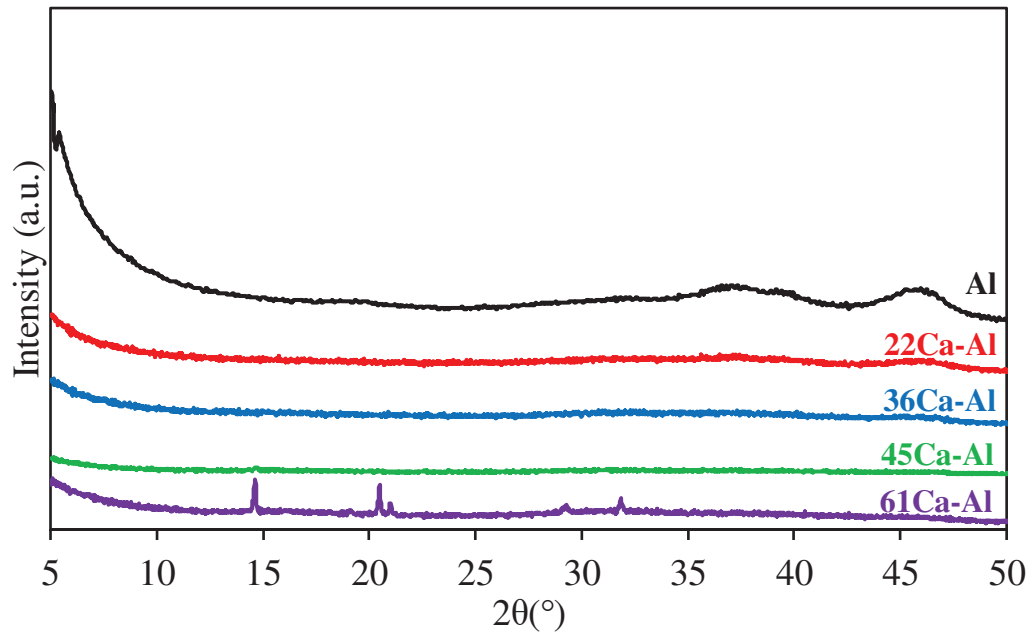
**Figure S7.** SEM images of (a) 22Ca-Al, (b) 36Ca-Al, (c) and (d) 45Ca-Al, (e) 61Ca-Al samples.



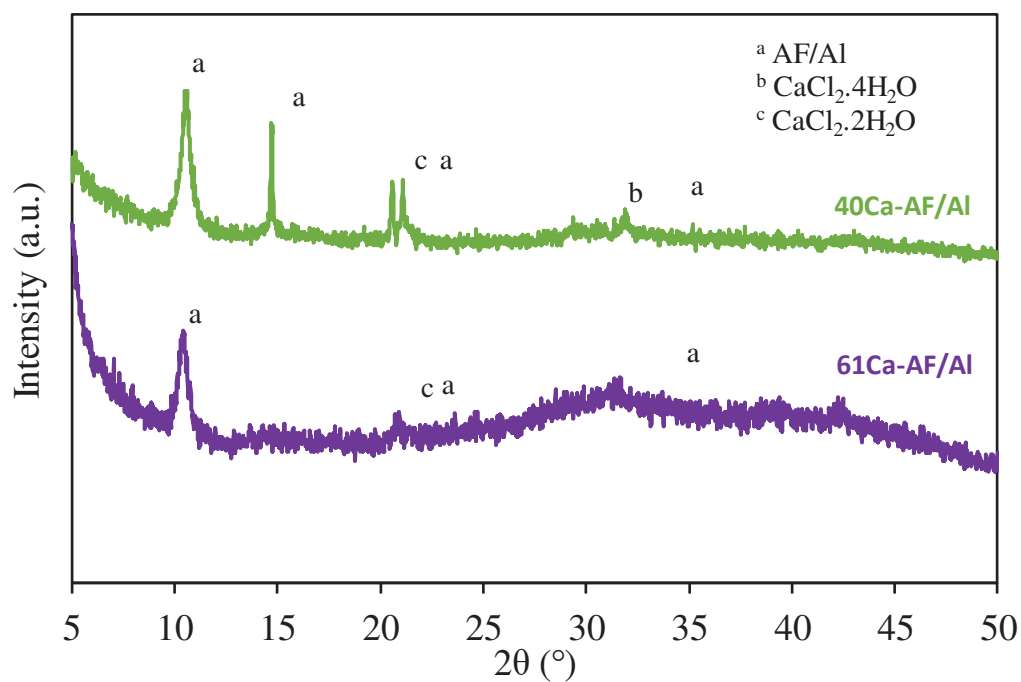
**Figure S8.** XRD patterns of AF/Al and corresponding composites between  $2\theta = 9$  and  $12$ .



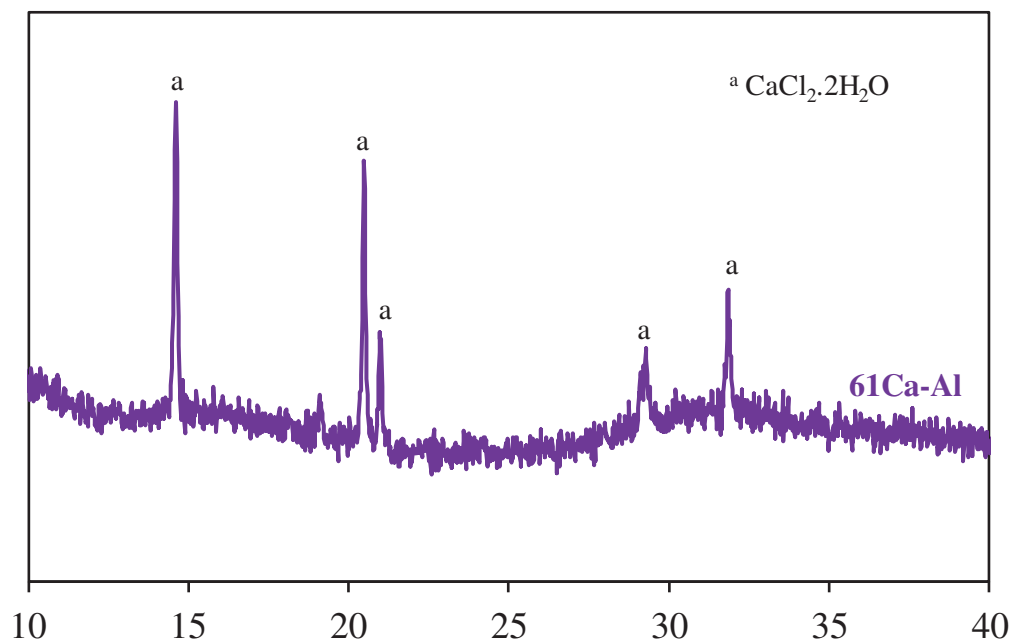
**Figure S9.** XRD pattern of Al and corresponding composites.



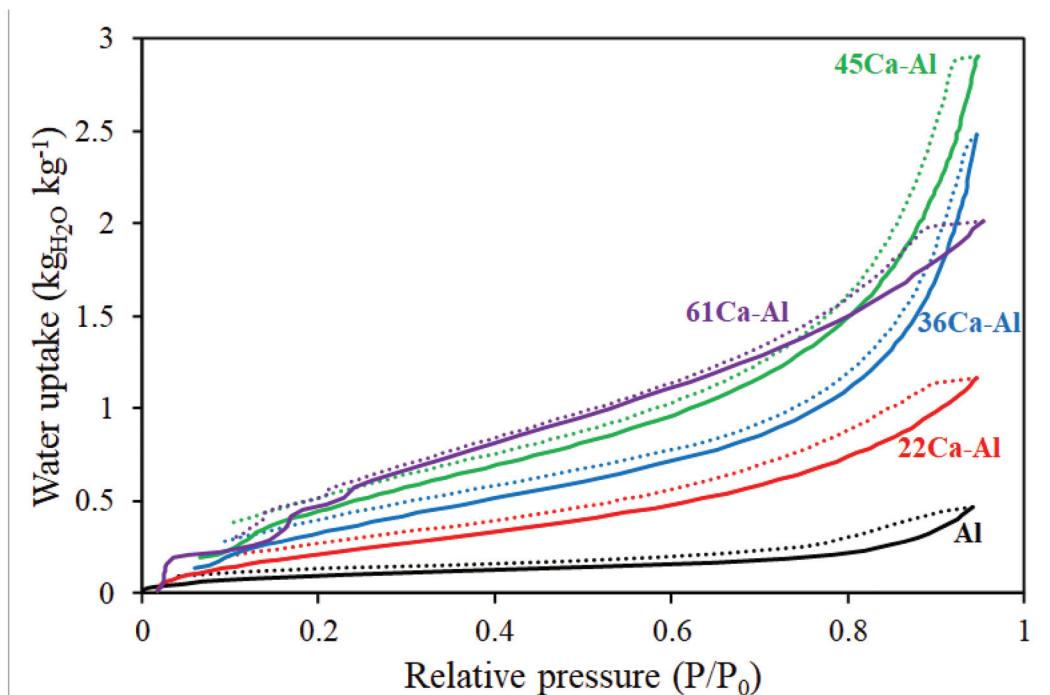
**Figure S10.** Identification of XRD peaks of 40Ca-AF/Al and 61Ca-AF/Al.



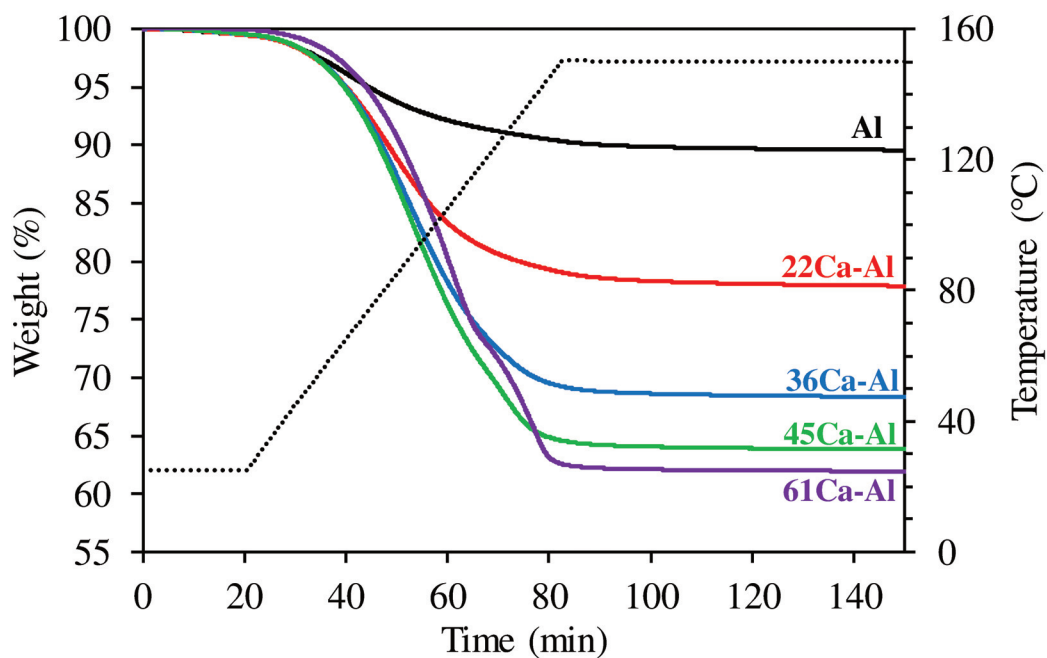
**Figure S11.** Identification of XRD peaks of 61Ca-Al.



**Figure S12.** Water sorption/desorption isotherms at 25 °C of Al and corresponding composites.

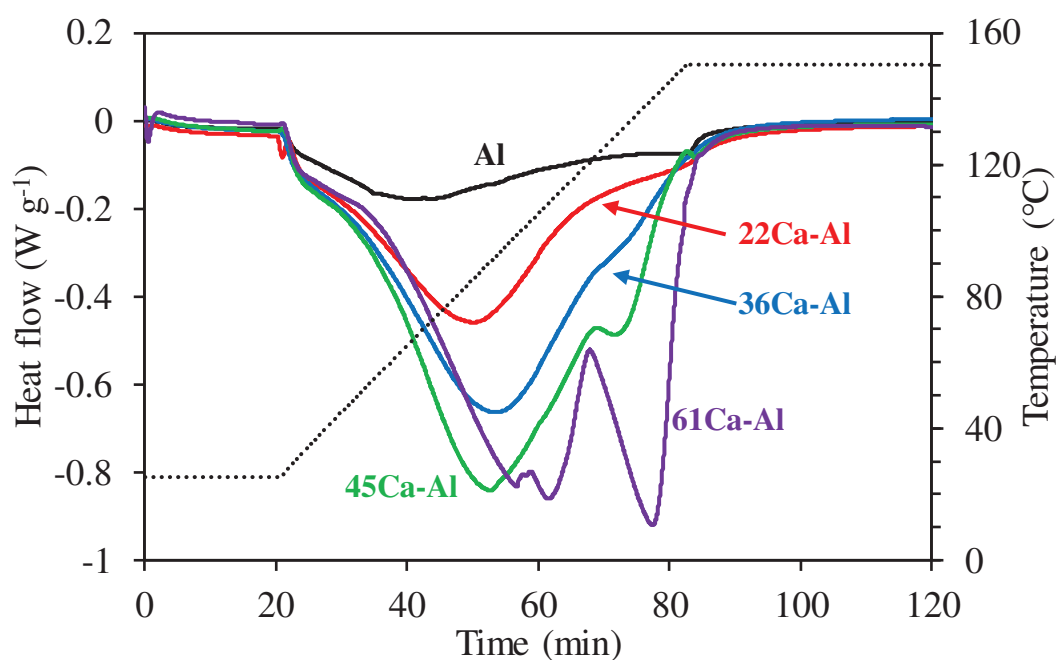


**Figure S13.** Weight loss comparison between AF/Al and composites during the second dehydration.





**Figure S14.** DSC dehydration peaks of Al and corresponding composites during the second dehydration.

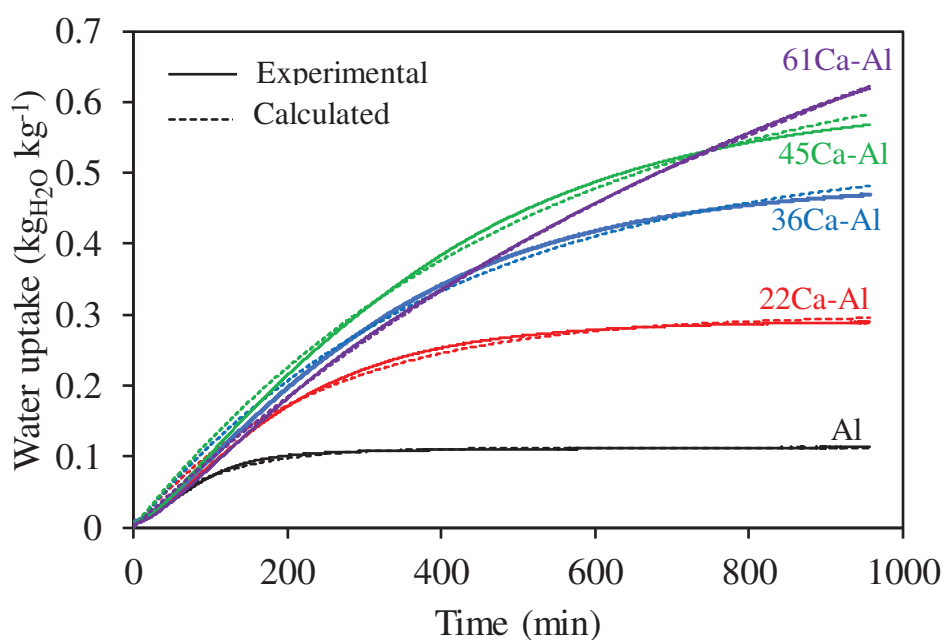


**Table S3.** Storage properties of Al and corresponding composites.

Solids	CaCl <sub>2</sub> content (wt.%) <sup>a</sup>	Water sorption capacity (kg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$\Delta H_{\text{dehydration}}$ (kJ kg <sup>-1</sup> ) (experimental) <sup>c</sup>	$\Delta H_{\text{dehydration}}$ (kJ kg <sup>-1</sup> ) (calculated) <sup>d</sup>	$\Delta H_{\text{dehydration}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O) <sup>e</sup>
Al	-	0.12	267	-	40.2
22Ca-Al	<b>22</b>	0.29	874	547	53.9
36Ca-Al	<b>36</b>	0.47	1340	725	51.2
45Ca-Al	<b>45</b>	0.57	1661	840	52.3
61Ca-Al	<b>61</b>	0.62	1840	1043	53.9

<sup>a</sup> Determined by chemical analysis ( $\pm 2\%$ ). <sup>b</sup> Water sorption capacity determined with Eq. (2) on dehydrated sample at 150 °C ( $\pm 0.02$ ). <sup>c</sup> Dehydration heat determined by 2<sup>nd</sup> dehydration heat flow integration ( $\pm 20$  kJ kg<sup>-1</sup>). <sup>d</sup> Dehydration heat calculated by addition of the heat contributions (determined experimentally) of CaCl<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O and AF/Al. <sup>e</sup> Dehydration heat expressed in kJ mol<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>O ( $\pm 0.5$  kJ mol<sup>-1</sup>).

**Figure S15.** Water sorption kinetic curves of Al and corresponding composites.



**Table S4.** Kinetic parameters of Al and corresponding composites obtained from gravimetric water sorption over time.

Sample	$W_e^a$ ( $\text{kgH}_2\text{O kg}^{-1}$ )	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2^b$
Al	0.11 ( $3 \times 10^{-5}$ )	$1.04 \times 10^{-2}$ ( $3 \times 10^{-6}$ )	0.9915
22Ca-Al	0.30 ( $1 \times 10^{-5}$ )	$4.25 \times 10^{-3}$ ( $6 \times 10^{-6}$ )	0.9922
36Ca-Al	0.53 ( $4 \times 10^{-4}$ )	$2.46 \times 10^{-3}$ ( $4 \times 10^{-6}$ )	0.9952
45Ca-Al	0.68 ( $6 \times 10^{-4}$ )	$2.00 \times 10^{-3}$ ( $3 \times 10^{-6}$ )	0.9962
61Ca-Al	1.00 ( $8 \times 10^{-4}$ )	$1.01 \times 10^{-3}$ ( $1 \times 10^{-6}$ )	0.9994

Obtained by fitting with gravimetric data. <sup>b</sup> Standard deviations are given in brackets.

a

## References

- [1] Silvester, L.; Naim, A.; Fateeva, A.; Postole, G.; Auroux, A.; Massin, L.; Gelin, P.; Bois, L. Fine tuning of the physico-chemical properties of a MIL-53(Al) type-mesoporous alumina composite using a facile sacrificial-template synthesis approach. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, 306, 110443.
- [2] Nan, J.; Dong, X.; Wang, W.; Jin, W. Formation mechanism of metal–organic framework membranes derived from reactive seeding approach. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 155, 90–98.
- [3] D’ans, P.; Courbon, E.; Permyakova, A.; Nouar, F.; Simmonet-Jégat, C.; Bourdreux, F.; Malet, L.; Serre, C.; Frère, M.; Steunou, N. A new strontium bromide MOF composite with improved performance for solar energy storage application. *J. Energy Storage* **2019**, 25, 100881.

## Conclusions

Deux nouvelles séries de matériaux ont été étudiées dans cette partie basée sur les matrices AF/Al et Al et leurs composites correspondants. Les résultats présentés dans cette étude montrent que les propriétés de la matrice hybride AF/Al sont une combinaison de celles des matériaux “parents” AF et Al. AF/Al présente une porosité hiérarchisée micro/mésoporeuse avec des réseaux connectés en 3D contenant une structure en forme de fibre recouvrant la surface de l’alumine.

La présence de la membrane de fumarate d’aluminium permet d’améliorer les capacités de stockage de l’alumine alors que la mésoporosité de l’alumine offre des conditions favorables pour la diffusivité de l’eau à travers le matériau. Bien que AF/Al possède des capacités de stockage inférieures à celles de AF, la porosité hiérarchisée microporeuse et mésoporeuse peut permettre d’éviter ou de réduire l’agglomération du sel et d’améliorer la diffusion de la vapeur d’eau. L’intérêt de l’utilisation de la matrice hôte AF/Al dans des composites a été rapporté dans la première partie de ce chapitre.

Le dépôt de sel dans les matrices AF/Al et Al diminue progressivement la surface spécifique et le volume poreux des matériaux composites par comparaison avec les matrices hôtes. La mésoporosité de AF/Al a permis de réduire le blocage de la porosité par le sel par rapport aux composites à base d’AF, bien que ce blocage n’ait pas pu être complètement évité.

L’incorporation de  $\text{CaCl}_2$  améliore graduellement les capacités de stockage des matrices poreuses AF/Al et Al avec la quantité de sel pour atteindre  $1938 \text{ kJ kg}^{-1}$  et  $0.68 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  pour 58Ca-AF/Al et  $0.62 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  et  $1840 \text{ kJ kg}^{-1}$  pour 61Ca-AF. Les capacités de stockage des séries à base de AF, Al et AF/Al restent relativement similaires malgré des propriétés de stockage des matrices hôtes très différentes, montrant l’effet prédominant de la quantité de sel incorporée. Nous avons également mis en évidence l’importance de la porosité des matériaux pour la cinétique d’adsorption d’eau. La stabilité des capacités de stockage des composites est préservée dans les conditions d’analyse TG-DSC grâce à un niveau d’hydratation maintenu à maximum  $4,4 \text{ nH}_2\text{O/n}_{\text{matériaux déshydraté}}$  pendant les étapes d’hydratation.

Malgré un volume poreux plus important et la présence de mésoporosité, des agglomérats de sel se forment sur la surface des matrices AF/Al et Al à partir d’une quantité de sel de 40 et 45% massique respectivement. Ceci implique des problèmes de corrosion ainsi qu’une perte de stabilité des composites possédant une grande quantité de sel.

## **Chapitre V**

**Étude expérimentale de l'impact de la mise en forme de la zéolithe et du depot de sel sur les caractéristiques et les performances des systèmes de stockage thermochimique de la chaleur de matériaux composites**

**Publication III**

## Résumé

Pour la troisième partie de ce travail, nous avons pris le parti d'étudier des matériaux pouvant être utilisés dans des systèmes de stockage à grande échelle. Pour cela, des composites comprenant une zéolithe en tant que matrice hôte ont été développés.

Dans cette optique des zéolithes commerciales 13X sous forme de billes (13X(b)) et de poudre (13X(p)) ainsi que la LiX sous forme de billes (LiX(b)) ont été étudiées. Elles présentent l'avantage d'être facilement disponibles à grande échelle et peu chères. Leur hydrophilicité, leur capacité de stockage et leur stabilité font des zéolithes de très bons candidats pour des systèmes de stockage thermochimique de la chaleur. De par leur microporosité et afin de limiter le blocage des pores des zéolithes par le sel, des quantités relativement faibles (environ 5% massique) de CaCl<sub>2</sub>, LiBr ou MgSO<sub>4</sub> ont été incorporées dans les zéolithes.

Les matrices hôtes ainsi que les composites ont été caractérisés par isothermes d'adsorption/désorption d'azote et d'eau, DRX, et par RMN <sup>27</sup>Al, RMN <sup>23</sup>Na, RMN <sup>7</sup>Li. Les capacités de stockage en eau et en chaleur ont été déterminées par TG-DSC durant 2 cycles successifs d'hydratation (25°C, 30 %HR) et de déshydratation (300 °C). La stabilité des capacités de stockage des matrices 13X(b) et LiX(b) ainsi que des composites comprenant du CaCl<sub>2</sub> a été évaluée par analyse TG-DSC après 800 h dans un environnement fermé saturé en eau. Une étude du procédé d'hydratation ainsi que la cinétique de sorption d'eau ont également été réalisées.

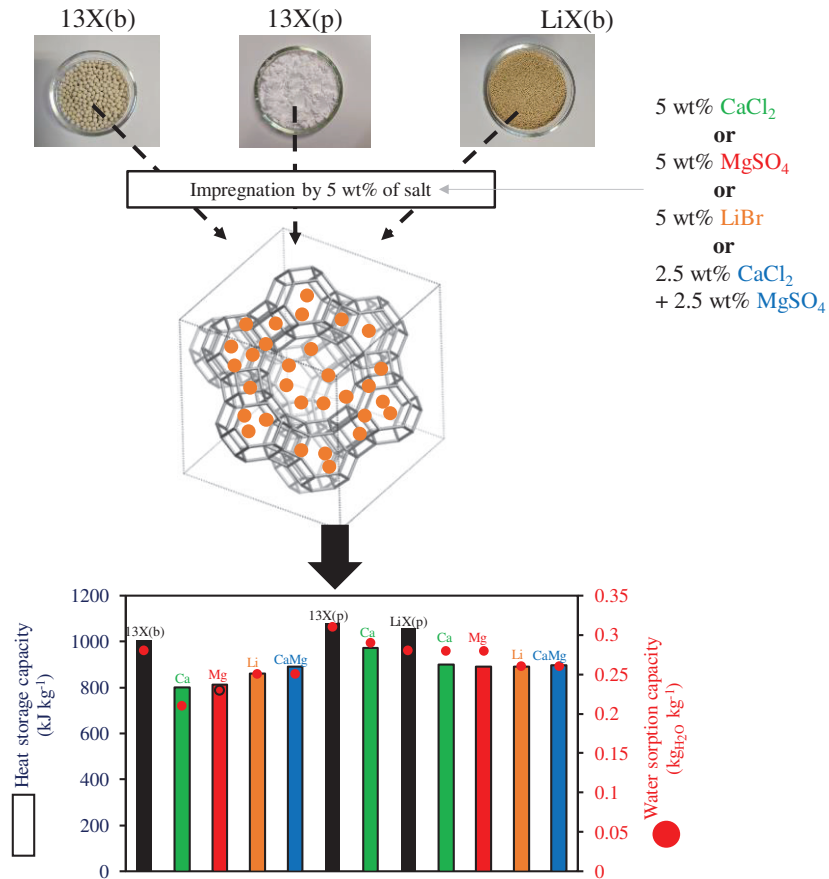
Cette étude a permis d'étudier l'influence de la mise en forme de la matrice et de la présence de liant dans les propriétés des matériaux composites. L'impact du sel hygroscopique déposé dans une matrice microporeuse ainsi que la faible quantité utilisée a été rapportée dans cette étude. La grande stabilité des matériaux, la réversibilité des cycles d'hydratation et de déshydratation ainsi qu'une cinétique d'hydratation relativement rapide ont été mises en évidence.

Les résultats de ce travail sont détaillés dans la publication ci-après « Investigation of the impact of zeolite shaping and salt deposition on the characteristics and performance of composite thermochemical heat storage systems » accepté pour publication dans Journal of material chemistry A.

Investigation of the impact of zeolite shaping and salt deposition on the characteristics and performance of composite thermochemical heat storage systems.

Acceptée dans Journal of Material Chemistry A

DOI : 10.1039/D2TA07615B



Investigation of the impact of zeolite shaping and salt deposition on the characteristics and performance of composite thermochemical heat storage systems.

Quentin Touloumet<sup>a</sup>, Georgeta Postole<sup>a\*</sup>, Laurence Massin<sup>a</sup>, Chantal Lorentz<sup>a</sup>, Aline Auroux<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> *Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626 Villeurbanne, France*

Corresponding authors: [georgeta.postole@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:georgeta.postole@ircelyon.univ-lyon1.fr)

[aline.auroux@ircelyon.univ-lyon1.fr](mailto:aline.auroux@ircelyon.univ-lyon1.fr)

*Abstract:*

Zeolites are promising candidate materials for water-based thermochemical heat storage applications. In this study, 13X and LiX commercial zeolites of different shapes were investigated due to their high thermal stability and storage capacities. Composite materials were prepared by impregnating matrices of 13X zeolite beads (13X(b)), 13X zeolite powder (13X(p)), or LiX beads (LiX(b)) with CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> and LiCl salts (5 wt%). The different zeolites and zeolite@salt composites were characterized using N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O sorption isotherms, X-ray diffraction and NMR. The heat and water storage capacities were studied by TG-DSC analysis, as well as the hydration kinetics and the stability over time of the storage capacity. The Dubinin-Astakhov model was applied to the water sorption isotherms in order to better understand the sorption process. It turns out that zeolite shaping has a strong impact on hydration kinetics; moreover, the presence of inert binder reduces the sorption capacity of 13X(b) compared to 13X(p). The pure zeolites and composites present a very high reversibility of water and heat storage capacities, with a good preservation of storage capacities after 50 simulated cycles of hydration in water saturated environment. Salt incorporation impacts the porosity (especially for beads) and the environment of the zeolite component, as well as the water sorption behavior, kinetics and process, with a greater influence for LiCl based composites. The impregnation of 13X(b) and LiX(b) zeolites negatively affects the sorption capacities of the composites. This is due to blockage of the zeolite pores, which limits the accessibility of the zeolite structure for water vapor and decreases the contribution of the host matrix to the storage capacity to an extent that is not offset by the relatively small amount of salt added to the system.

Keywords: Thermochemical heat storage, Zeolite, Salt hydrates, Water sorption, Calorimetry, Reaction kinetics

## **1. Introduction:**

Increasing energy demand in various fields and decreasing reserves of fossil fuels have motivated the world to shift attention to sustainable development [1,2]. Improved energy efficiency, valorization of waste heat, and a shift towards renewable energy sources represent the main approaches leading to energy conservation and emission reductions [3,4]. The mismatch between energy supply and demand, however, represents a major roadblock to these



efforts [5,6]. Thermal energy storage (TES) has recently become the focus of renewed attention, due to its great potential to capture surplus energy from waste heat and/or renewable sources and release it at times of high demand. Thermal energy storage systems can exploit sensible [7], latent [8] or thermochemical heat storage [9,10]. Thermochemical heat storage (TCHS) is a promising technology for the loss-free storage of heat which has amply been reviewed in the recent literature [11-15]. Thermochemical heat storage systems have the highest energy storage density compared to sensible and latent heat storage systems, and are generally based on the following equation:



Two components A and B can be separated by adding heat, via an endothermic reaction. This is the charging process (from left to right in Eq. (1)). When the two components (*sorbent* and *sorptive*) are brought together, heat is released via an exothermic reaction. This process represents the discharging process (from right to left in Eq. (1)). Thermochemical heat storage systems thus operate via reversible reaction and store heat by breaking physical or chemical bonds [16]. Depending on the thermochemical heat storage medium, the energy storage density can be as high as 2000 MJ m<sup>-3</sup> [13]. Adsorbent materials such as alumina, silico-aluminophosphates, ordered silica (SBA-15, MCM-41), MOF and zeolites have been used to store thermochemical heat by adsorption [17-21]. The main desirable properties for adsorbent materials to be used in thermochemical heat storage applications are thermal stability, high heat and water storage capacities, stability over successive sorption/desorption cycles, high affinity for the sorptive, existence of an abundant supply, and sustainability. Zeolites, an important class of crystalline aluminosilicate microporous materials, are widely used in various industrial applications as catalysts, absorbents, gas storage materials, ion-exchangers and heat exchangers [22,23]. They are characterized by framework structures with uniform open pore and channel systems capable of adsorbing large quantities of water molecules at room temperature and at relatively low pressures [24,25]. Synthetic zeolites present the advantage of being industrially commercialized in a wide range of shapes such as granulates, extrudates, pellets or powder. The hydrophilicity of zeolites, an important factor for their application in solar or waste heat driven systems, mainly depends on the framework Si/Al molar ratio, the framework structure type and the related exchangeable extra-framework cation sites [26]. Aluminum-rich zeolites (A, Y and X-type) are commonly studied for thermochemical heat storage system applications [27-30]. In particular, the low Si/Al ratio of faujasite-type zeolite X gives it a strong hydrophilic character, leading to water sorption capacities ranging from 0.28 to 0.33 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> [31-33].

A common strategy to improve the storage capacities of zeolites is the impregnation by a hygroscopic salt. Different hygroscopic salts have been investigated, including CaCl<sub>2</sub>, SrBr<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> and LiCl. [34-38]. Deliquescence, associated with salt agglomeration and washing out of active materials, can be avoided by salt deposition into porous media. Numerous studies on zeolite-salt composites can be found in the literature and contradictory effect of the salt incorporation were reported. Hongois et al. [39] first studied by microcalorimetry the energy released by 13X zeolite - MgSO<sub>4</sub> (15 wt%) composite during hydration (over 3 cycles of dehydration/hydration of 100 mg of samples, with dehydration at 150 °C and hydration at 30 °C). The authors reported that the composite achieved an energy density 27 % higher than of

pure zeolite tested in similar conditions. Xu et al. [40] reported an improved water storage capacity ( $0.188$  vs  $0.197 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$ ) and higher dehydration enthalpy ( $598.25$  vs  $635.34 \text{ kJ kg}^{-1}$ ) for 13X pellets after impregnation by 15 wt% of  $\text{MgSO}_4$  (determined after water saturation at 60% RH at 30 °C). Despite a drastic reduction of specific surface area and pore volume after impregnation of 13X beads by [3.22 – 10.8 wt%] of  $\text{MgSO}_4$ , Xu and coworkers [41] reported increased water and heat storage capacities in comparison with parent zeolite (hydration at 25 °C for 24 h, with RH between 50 and 80 %RH). The improvement in water sorption capacity reached 40 % for the zeolite-salt composite with 10.8% of  $\text{MgSO}_4$  when hydration was performed at 80 % RH. An improvement of energy storage density of 13X zeolite in beads after incorporation of 15 wt% of  $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ , for hydration between 15-20 °C with 90 %RH during 120 min, has been reported by Ji et al. [42]. Moreover composites with 10% salt hydrates,  $\text{ZnSO}_4/13\text{X}$  and  $\text{MgSO}_4/13\text{X}$ , absorbed 42 and 64 % more water respectively than pure salts upon hydration at 75% RH and 25 °C [43].

Mahon et al [44] compared the storage capacities of a 13X zeolite before and after impregnation with  $\text{MgSO}_4$  (12.9 wt% maximum) after hydration at 56% RH, 20 °C for more than 18 h. Contrary to the previous cited results in references [39-43], they observed a small decrease of the hydration enthalpies after salt deposition on a 10 mg sample. The water sorption isobars at 12.3 mbar and temperatures from 50 to 170 °C have been determined by Cortés et al. [45] for 13X zeolite, both pure and impregnated by 17 wt% of  $\text{CaCl}_2$ . In this temperature range, a lower water uptake capacity was measured for the zeolite-salt composite than for pure zeolite. These results agree with a previously reported study by our group on 13X beads impregnated by around 17 wt% of  $\text{MgSO}_4$  [46]. The reduction in storage performances of the microporous zeolites upon impregnation was explained by a pore blocking effect. The porosity of the zeolite is indeed blocked by the impregnated salt, which limits the access of water molecules to the sorption sites and induces a decrease of the overall storage performance at low RH [46]. It has to be noticed that the heat and water storage capacities depend strongly on the experimental conditions for dehydration (temperature, flow, heating rate...) and hydration (temperature, heating rate, relative humidity, flow rate...) [24].

Recent publications have reported on studies of 13X composites after ion exchange (with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ) followed by impregnation by  $\text{CaCl}_2$  or  $\text{MgSO}_4$  [47-49,29]. Nonnen et al. [47] reported on  $\text{Na}^+$  exchange of 13X zeolite followed by impregnation by 9 to 18 wt% of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgSO}_4$ . Both water loading and heat storage density decreased with increasing salt content at humidity levels below the deliquescence relative humidity (DRH) of the salt. At higher humidity, high salt loadings in combination with high humidity lead to higher heat and water storage capacities compared to pure zeolites (up to 73 and 54 % increase in water and heat storage, respectively). Similar observations have been made by Chan et al. [48] concerning the water sorption capacity of 13X ( $\text{Na}^+$  exchange by  $\text{Ca}^{2+}$ ) impregnated by 10 to 46 wt% of  $\text{CaCl}_2$  solution at 8.7 mbar for temperatures ranging from 25 to 200 °C. It is worth noting that at humidity levels above the DRH of the salt, leaking of the salt solution from the porosity may occur, which increases the corrosive character of the material and decreases the stability of the storage capacities after numerous hydration/dehydration cycles, due to salt agglomeration and leaching.

With the aim to reduce the extent of micropore blockage by the salt and therefore to increase the storage capacities of zeolites at relatively low RH (30%), three commercial zeolites (13X in powder and bead forms and LiX in bead form) have been impregnated by 5 wt% of salt. Three different salts have been used: CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> and LiCl. In this work, we report on the physico-chemical characteristics, storage capacities and stability, as well as hydration behaviour and kinetics, in order to analyze the role of the zeolite shaping and the impact of relatively low amounts of salt incorporation on these parameters. In addition, the Dubinin-Astakhov adsorption model was applied in order to study the water vapor sorption process.

## **2. Experimental part:**

### *2.1 Preparation of materials*

#### *2.1.1 Zeolite matrices*

Faujasite type zeolite 13X (ARKEMA siliporite<sup>®</sup>; Si/Al = 1) was supplied in bead (diameter 1.6-2.5 mm, 20 wt% binder) and powder forms by ARKEMA. Faujasite type zeolite LiX (Arkema siliporite<sup>®</sup>) was supplied in the shape of beads (diameter = 0.55 mm, 20 wt. % binder) by ARKEMA. CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O and MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O salts were purchased from Sigma Aldrich, while LiCl.H<sub>2</sub>O was purchased from Alfa Aesar.

#### *2.1.2 Composite materials*

The zeolite@salt composites were prepared by impregnation of the host zeolites in beads form for 13X(b) and LiX(b) and in powder form for 13X(p) with pure salts (CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> or LiCl) or an equimolar mixture of CaCl<sub>2</sub> and MgSO<sub>4</sub> salts. The desired salt loading was 5 wt%. Prior to impregnation, the zeolite matrix was dehydrated overnight at 250 °C in a drying oven and cooled down to room temperature. Salt was then added to the dehydrated zeolite. An amount of salt determined so that the equivalent anhydrous salt mass corresponds to 5 % of the zeolite dehydrated mass was weighed and dissolved in about 5 mL of water. The salt-loaded zeolite was dried at 70 °C during 4 h and overnight at 250 °C to form the dehydrated zeolite-salt composites. The composite materials are referred to as Zeolite@Y, with Y = Ca, Mg or Li for respectively CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> and LiCl based composites, or Zeolite@CaMg for the zeolites impregnated by 2.5 wt% CaCl<sub>2</sub> and 2.5 wt% MgSO<sub>4</sub>.

### *2.2. Characterization of materials*

#### *2.2.1 X-ray powder diffraction (XRD)*

XRD patterns of the different samples were obtained on a Brüker D8 Advance A25 powder diffractometer using Cu K $\alpha$  ( $\lambda$  = 0.15406 nm) radiation equipped with a 1-D fast multistrip detector (LynxEye, 192 channels, 2.95°) and a Ni filter. The diffractograms were analyzed using the Diffract Eva software and the PDF4+ database.

#### *2.2.2 Chemical composition*

The amounts of impregnated salt were determined from inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) using an ACTIVA spectrometer from Horiba Jobin Yvon.

The samples were treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub> at 300 °C in order to dissolve them completely. The expected accuracy of the ICP-OES measurements is estimated at ± 2 %.

### 2.2.3 Nitrogen sorption

Nitrogen sorption isotherms were recorded at –196 °C on an ASAP 2010 (Micromeritics) apparatus. The samples were first desorbed under secondary vacuum for 3 h at 300 °C. The apparent specific surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) were derived from the BET (Brunauer-Emmett-Teller) standard equation. The interval of relative pressure used to linearize the BET model equation is  $0.005 \leq P/P_0 \leq 0.10$  with at least 5 points used to obtain a correlation coefficient  $> 0.999$ . The total pore volume ( $V_{\text{TOT}}$ ) was calculated at  $P/P_0 = 0.98$  on the adsorption branch. The t-plot technique was used to determine the microporous volumes ( $V_{\text{micro}}$ ) in the range  $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$ . The pore size distribution (between 2 and 5 nm) was determined by analysing the adsorption branch of the N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherm (BJH method).

### 2.2.4 Water-vapor sorption

Water vapor sorption and desorption isotherms were determined on samples weighing between 70 and 100 mg using a Micromeritics 3 Flex apparatus. The solids were previously outgassed at 300 °C for 3 h. The samples were kept at a constant temperature (20 °C) with a relative humidity ranging from 0 to 98 %. The amount of water uptake is expressed in kg of water vapor sorbed per kg of dehydrated sample as a function of  $P/P_0$  at 20 °C. The LiCl based composites exhibit high amounts of salt solution on the zeolite surface, and the materials have a doughy consistency. The presence of liquefied salt solution at high relative pressure produces excess pressure in the analysis cell due to water sublimation, making desorption analysis of 13X(b)@Li and LiX(b)@Li impossible. Thus, for these compounds, only the sorption isotherms are represented.

### 2.2.5 Water and heat storage capacities

The water sorption/desorption capacities and corresponding heats over the different materials were investigated using a thermogravimetric analyser (TG) coupled to a differential scanning calorimeter (DSC) (Setaram SENSYS EVO TG-DSC) and a humidity generator (Setaram WETSYS). The mass evolution over time was determined by TG analysis, while the amount of heat stored/released during the sorption/desorption process was simultaneously measured by DSC. The studied materials were subjected to TG-DSC analysis over 2 cycles of hydration/dehydration. Fresh solid (around 10 mg) was placed in an open quartz crucible, with a 10 mg inert sapphire in a reference crucible. The solid was first dehydrated under dry air flow with a temperature ramp from 25 to 300 °C followed by an isothermal plateau during 3 h. After cooling to room temperature, the first hydration cycle was performed at 25 °C by switching from dry to humid air flow which was maintained for 16 h. After 16 h, the gas flow was switched back from humid to dry air and the two steps repeated for the next dehydration/hydration cycle. The air gas flow rate in all measurements was set to 20 mL min<sup>-1</sup>, and the bath and gas temperature in the humidity generator were set to 40 °C. The measured dehydration heat flow was corrected by subtracting the heat flow signal of a blank test (performed under the same conditions with 10 mg inert sapphire in both reference and sample crucible). The estimated error on the hydration/dehydration heat values is around ± 20 J g<sup>-1</sup> of dehydrated sample.

The water sorption capacity was determined using Eq. (2) during the second dehydration and hydration:

$$SC_{H_2O} = \frac{(W_{hyd} - W_{dehyd})}{W_{dehyd}} \quad (2)$$

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Structural and textural properties

Nitrogen sorption/desorption isotherms of 13X(b), 13X(b) crushed and LiX(b) are a combination of type I and IV according to IUPAC classification indicating that the porous structure is composed of both micropores and mesopores (Figures 1a and 1b). This is confirmed by data presented in Table 1. The pore size distributions of the 13X based samples are presented in Fig. S1 and those of the LiX(b) based samples in Fig. S2. The presence of narrow mesopores in LiX(b) and 13X(b) is highlighted, characteristic of type IV isotherm. 13X(b) exhibits mesopores with size distribution between 2 and 50 nm, with a main contribution coming from narrow mesopores (2-3 nm), without any significant main pore size. LiX(b) shows only narrow mesopores between 2 and 2.7 nm without any noticeable main pore size. The further increase in adsorption at  $P/P_0 > 0.95$  is attributed to inter-particle condensation, i.e. the space formed between the particles is filled with condensed nitrogen. The slight hysteresis loop at  $P/P_0 > 0.5$  is related to the presence of narrow mesopores. The high microporous volume of pure zeolites (92 and 91 % for LiX(b) and 13X(p), respectively) and consequently the high surface areas account for an important amount of available adsorption sites.

For the 13X(b) zeolite, after the first steep increase at  $P/P < 0.05$ , the sorption/desorption isotherm curve shows a continuous increase up to  $P/P_0 < 0.8$  followed by a sharp adsorption at higher pressures. The mild slope of the curve in the middle range and the wide hysteresis loop indicate the presence of pores  $> 2$  nm, generated by the binder used to form beads, according to the pore size distribution. Similar behaviour was reported by Q. Wang et al. [4241] for 13X zeolite beads with particle diameter between 3-5 mm and attributed to the mesoporosity generated by the presence of the binder in the material structure. The influence of zeolite shaping and the textural changes induced by the binder can be also pointed out. Without any binder the proportion of microporous volume upon the total pore volume (91% for the powder form versus 70% for zeolite in beads) as well as the apparent specific surface area are higher (Table 1). Contrary to 13X(b), 13X(p) exhibits narrow mesopores between 2 and 3.1 nm with a main pore size at 2.9 nm, showing that some mesoporosity (at pore diameters higher than 3 nm) is created by the binder (Figs S1), thus remaining as a type I isotherm [50]. The presence of non-porous binder for around 20 % of the total weight reduces the microporous volume and the apparent specific surface area when these are expressed per gram of sample. Although the binder-free zeolite possesses higher microporous volume, the new porosity generated by the binder results in a higher total pore volume for 13X(b) in comparison with 13X(p). The mechanical grinding of 13X(b) led to a lower apparent specific surface area measured for 13X(b) crushed than 13X(b).

Pore volume retention as well as apparent specific surface area are important factors in water sorption behaviour. Since it is well known that salt incorporation in porous sorbents can influence the porosity of the host material, in order to avoid a decrease in pore volume and consequently the loss of storage properties [44,45] of zeolite matrices, relatively low amounts of salt have been used in this work. Indeed, the salt contents (wt%,  $\pm 2\%$  error) in the zeolite@salt composites, as presented in Table 1, range from 4.6 to 5.2 wt%. The volume of N<sub>2</sub> adsorbed by 13X(b) and 13X(p) based composites are lower in the entire range of relative pressure compared to the corresponding host matrices. In comparison with the pure zeolite, 13X(b) based composites present lower apparent specific surface areas and pore volumes, with a pore distribution shifted towards larger mesopores. This could be caused by (i) penetration of salt particles into the host zeolite micropores (ii) pore access blockage by an excess of salt (iii) a breakdown/enlargement of part of the micropores induced by the impregnation of the salt.

Pore blocking can be evidenced by determining the theoretical pore volume after salt incorporation, Eq. (3), considering the salt amount (wt%) determined by chemical analysis and assuming the salt occupies the difference of pore volume between zeolite and composites [51]:

$$V_{pcomposite} = V_{pmatrix} - CaCl_2content \left( V_{pmatrix} + \frac{1}{\rho_{salt}} \right) \quad (3)$$

where  $V_p$  is the pore volume and  $\rho_{salt}$  the density of anhydrous salt (2.15 g cm<sup>-3</sup> for CaCl<sub>2</sub>, 2.66 g cm<sup>-3</sup> for MgSO<sub>4</sub> and 2.07 g cm<sup>-3</sup> for LiCl). The theoretical pore volumes of 13X(b) based composites are at least 14% higher than the experimental pore volumes determined with N<sub>2</sub> sorption/desorption isotherms, suggesting pore access was blocked by the deposited salt [52]. The loss of apparent specific surface area and porous volume is more limited after 13X(p) impregnation by CaCl<sub>2</sub>. The pore size distribution remains in a similar range (i.e. between 2 and 3.2 nm), with a decrease of the contribution of the main peak corresponding to a pore diameter of 2.9 nm. The theoretical pore volume is again higher than the experimental one, but the difference is only around 7%. The absence of the inert and almost non-porous binder may result in a better diffusion of salt through the materials, limiting the pore blocking.

The shapes of the isotherms of the LiX(b)-salt composites do not match those of LiX(b) host matrix. Indeed, after the first increase at  $P/P_0 < 0.05$ , the isotherm curves show a continuous slight increase followed by a sharp increase in adsorption at  $P/P_0 > 0.8$ , eventually surpassing the host matrix at  $P/P_0 > 0.98$ . A larger hysteresis loop is also observed for LiX(b) based composites than for pure LiX(b). After salt deposition, LiX(b) shows drastic decreases in apparent specific surface area and microporous volume, while the total pore volume remains stable. Enhanced capillary condensation due to the deposited salt may be responsible for the increase in the total adsorbed volume.

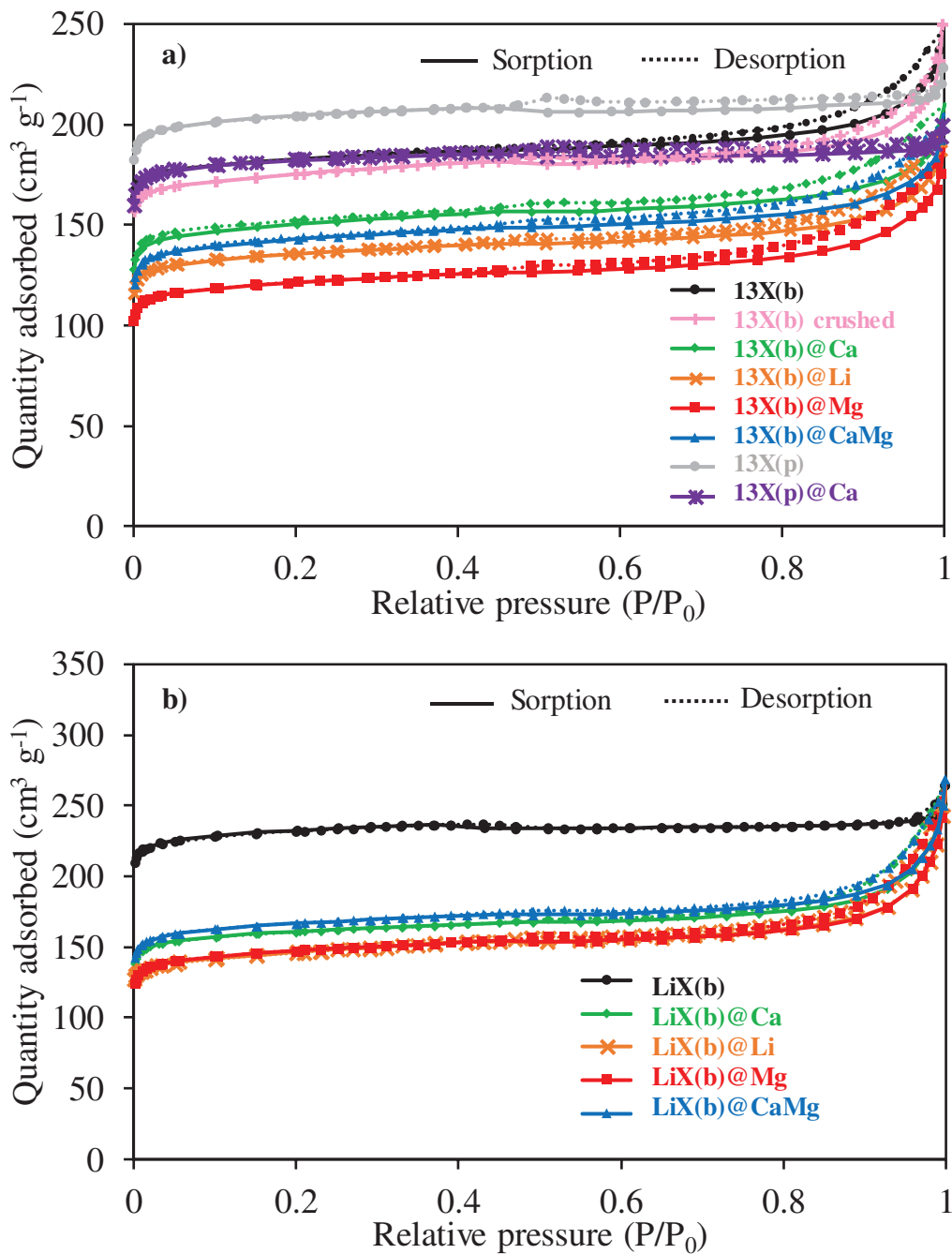
The proportion of microporous volume in the total pore volume drastically decreases from 92% for LiX(b) to [57-66 %] for the composites, which may suggest pore filling and/or blocking by the salt. The pore size distribution is shifted toward higher pore diameters with a range between 2 and 50 nm. Nonetheless, the LiX(b) materials exhibit less pore access blockage by the salt than NaX based composites. Indeed, the total pore volumes of the composites remain similar to that of host LiX(b). However, a breakdown and/or enlargement of part of the micropores upon

salt impregnation, together with an enhancement of the capillary condensation due to the presence of salt on the zeolite surface, cannot be excluded [39].

**Table 1.** Physico-chemical characteristics of pure zeolites and the corresponding composite materials.

Name	Amount of salt (wt%) <sup>a</sup>	Apparent BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Total pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Micropores volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Theoretical pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>
13X(b)	-	733	0.37	0.26	-
13X(b) crushed	-	672	0.36	0.25	-
13X(b)@Ca	4.8	547	0.29	0.21	0.33
13X(b)@Mg	4.8	463	0.26	0.17	0.33
13X(b)@Li	5.1	518	0.28	0.19	0.33
13X(b)@CaMg	2.6/2.5	521	0.28	0.20	0.33
13X(p)	-	787	0.33	0.30	-
13X(p)@Ca	4.6	699	0.30	0.27	0.32
LiX(b)	-	894	0.38	0.35	-
LiX(b)@Ca	5.2	614	0.36	0.22	0.34
LiX(b)@Mg	5.4	536	0.35	0.20	0.34
LiX(b)@Li	4.7	556	0.33	0.20	0.34
LiX(b)@CaMg	2.7/2.5	607	0.35	0.23	0.34

<sup>a</sup> Determined by ICP-OES ( $\pm 2\%$ ). <sup>b</sup> Determined for  $P/P_0 = 0.99$ . <sup>c</sup> Determined using the t-plot N<sub>2</sub>. <sup>d</sup> Determined with BET. <sup>e</sup> Determined with Eq. (3).

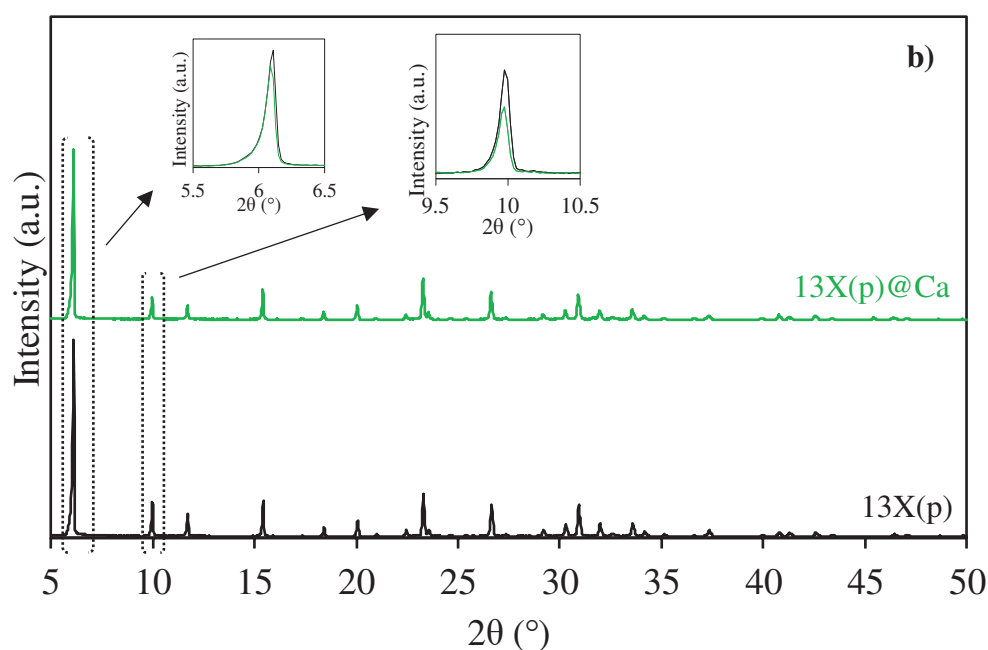
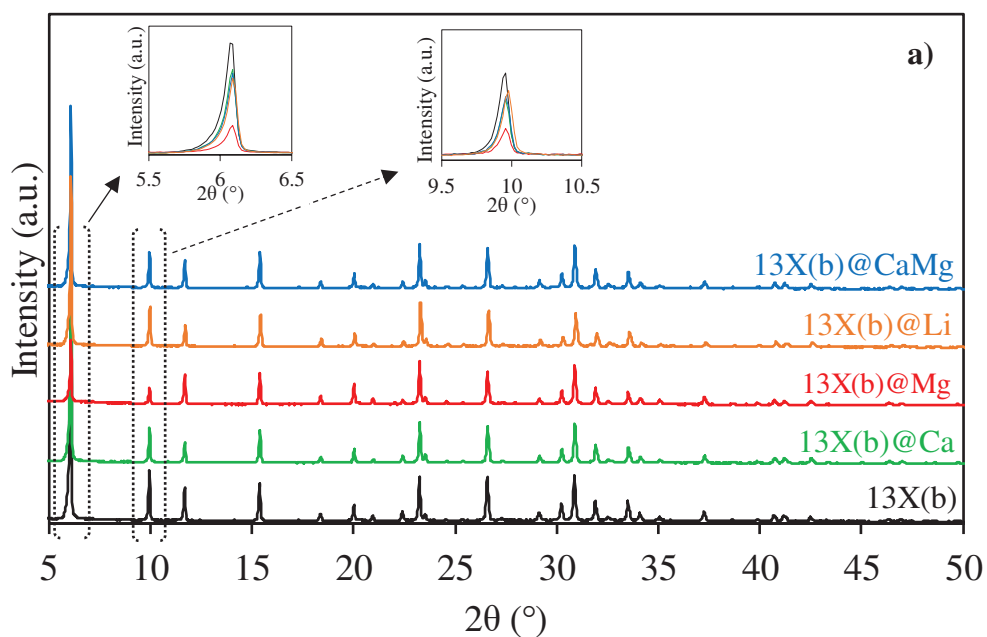


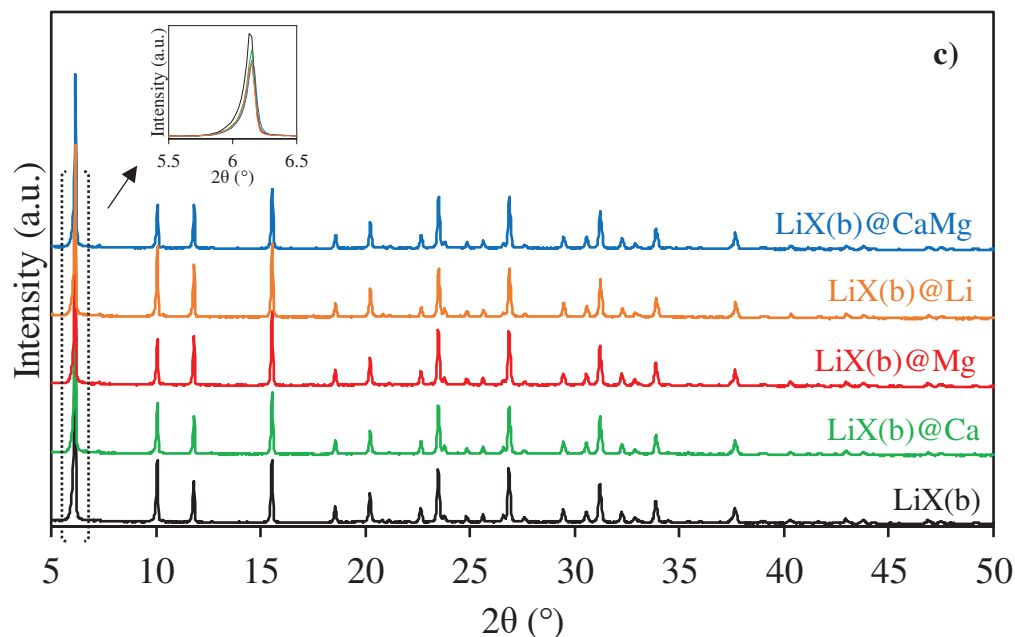
**Figure 1.** N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms of 13X- (a) and LiX- (b) based materials.

The impact of salt deposition on the structure of the host zeolites was further determined by XRD. The obtained diffractograms are given in Figures 2a, b and c. 13X(b), 13X(p) and LiX(b) host matrices exhibit typical FAU reflection peaks at  $2\theta = 6.1, 10.0, 11.8, 15.5, 23.3, 26.8$  and  $30.9^\circ$  assigned to (111), (220), (311), (331), (642) and (555) facets respectively [53]. For zeolite-salt composite materials, all reflections match with those of parent zeolites. As reported in [54] for 13X impregnated by < 10% of salt, crystalline salt hydrates can be detected by XRD on the zeolite surface even at low loadings. No visible XRD reflections characteristic of salt hydrates can be assigned to salt incorporated in the zeolite porosity and/or salt deposited in amorphous hydrate phase. Indeed, the materials obtained by impregnation of the zeolites were



calcined at 250 °C overnight in order to eliminate residual water. Pore blockage of the zeolites could hinder the complete removal of absorbed water molecules from the hydrated salt, leading to an amorphous phase. Highly dispersed salt located at the surface and in the host matrix porosity would also be consistent with the lack of salt hydrate diffraction peaks. Meanwhile, a decrease in intensity of the peaks corresponding to the porous matrix is also observed after impregnation by a salt [55,56]. This decrease can be explained by (i) a decrease in the zeolite amount for the same quantity of material and/or by (ii) a reduction of the contrast due to host matrix pore filling by the salt and its hydrated forms.





**Figure 2.** XRD patterns of 13X(b) (a), 13X(p) (b), LiX(b) (c) based materials.

$^{27}\text{Al}$  NMR profiles of the 13X(b), 13X(p) and LiX(b) series of materials are shown in [Figures 3a, b and c](#), respectively. 13X(b), 13X(p) and LiX(p) exhibit one single signal at  $\delta = 62$ , 61.5 and 64 ppm, respectively, characteristic of tetraordinated aluminum ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ), confirming the regular systems of intercrystallite cavities and channels of the zeolite frameworks and their corner-sharing  $\text{AlO}_4^{5-}$  tetrahedra. After impregnation of 13X(b) and LiX(b), no diffraction peak characteristic of the presence of hexacoordinated Al ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) has been observed, thus showing the preservation of the  $\text{Al}^{\text{IV}}$  coordination. Interestingly, among the different studied composites, 13X(b)@Mg, 13X(b)@Li, 13X(p)@Ca and LiX(b)@Li show a wider main resonance signal than the corresponding host zeolites. In the quadrupolar MAS NMR, a modification of the symmetry around the element causes an increase of the quadrupolar constant and therefore the resulting NMR signals become wider [57]. A modification of the electronic environment around Al due to new interactions and/or distortions caused by salt impregnation explains the widening of the  $^{27}\text{Al}$  NMR signals. Other composites such as 13X(b)@Ca, 13X(b)@CaMg, LiX(b)@Ca, LiX(b)@Mg and LiX(b)@CaMg exhibit small shifts of the signal due to slight modification of the  $\text{Al}^{\text{IV}}$  environment. In order to study in greater depth these electronic and/or symmetry modifications of the zeolite constituents,  $^{23}\text{Na}$  and  $^7\text{Li}$  MAS NMR analyses of the materials were also performed; the profiles obtained are presented in [Figures 4 and 5](#).

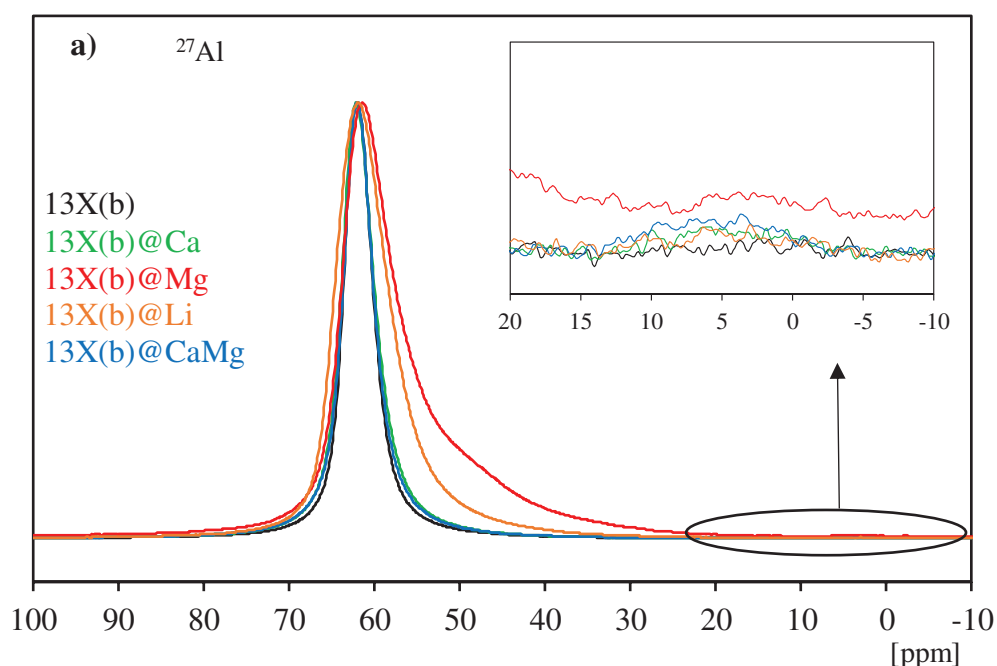
$\text{Na}^+$  cations, acting as counter-ions to the negatively charged zeolite structure, are usually found in 6 different sites of the faujasite framework: (I) at the center of the double six-rings (D6R) which tetrahedrally connect the sodalite cavities by bridging oxygens (I') in the sodalite supercage, at the opposite of site I, (II) at the center of the single six-rings (S6R) shared by the supercages and sodalite (II') inside the sodalite cavity near a S6R, (III) in the supercage on the opposite axis of a four-ring between two 12-rings and (III') near the inner walls of the supercages or the edges of 12-rings. The position and distribution of the  $\text{Na}^+$  sites can vary with

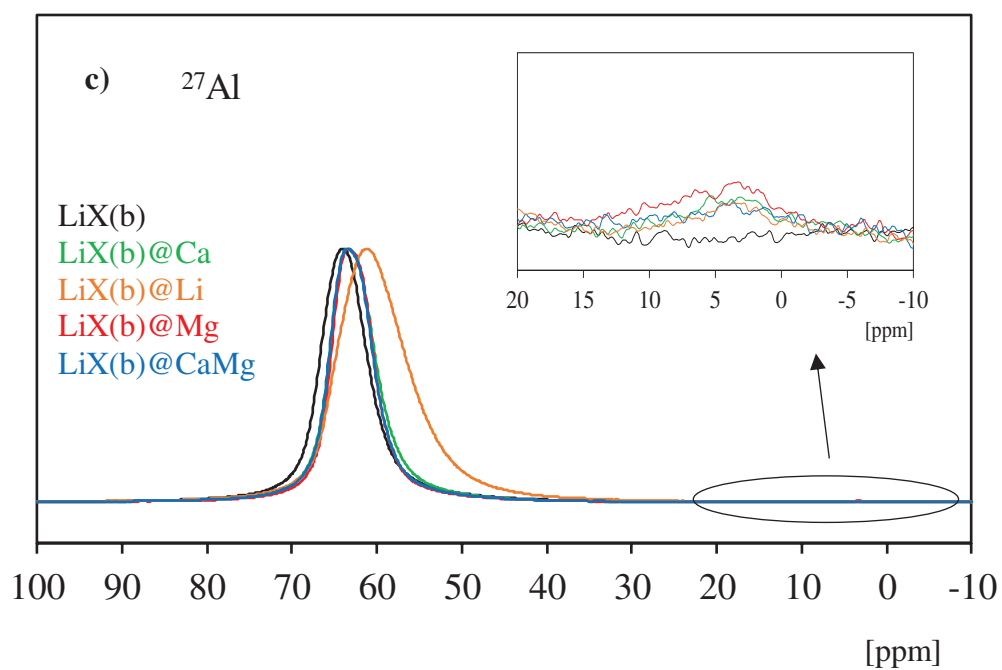
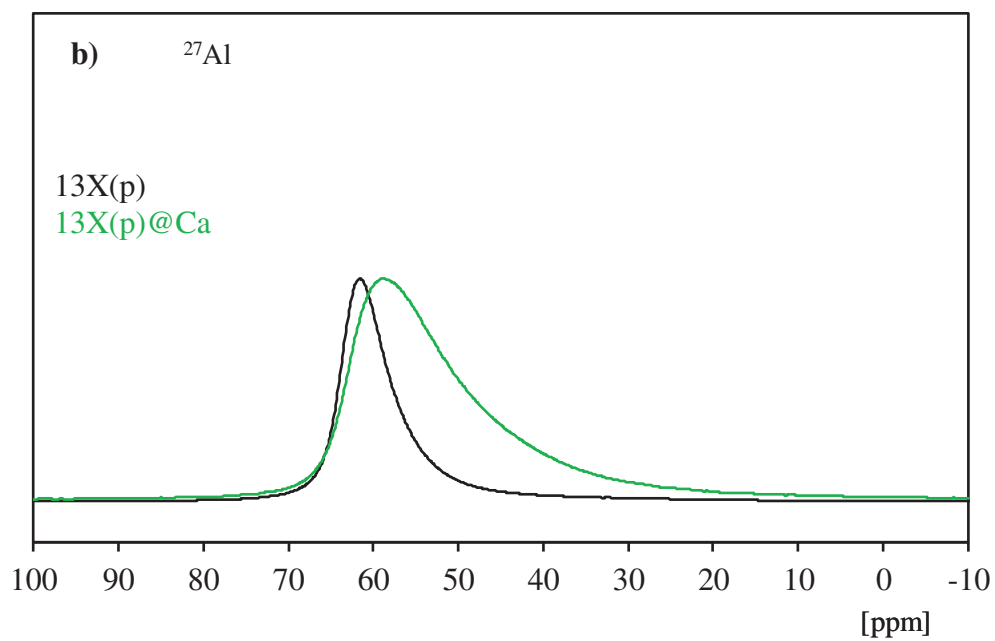
the hydration state of the zeolite and the Si/Al ratio. Olson [58] reported Na<sup>+</sup> ions at sites I, I', II and III' with a total of seven Na<sup>+</sup> equipoints in 13X with Si/Al = 1. The presence of Na<sup>+</sup> in four distinct sites: I', II and two different III' positions, in 13X containing Si/Al = 1.08 has been reported by Seff et al. [59]. Feuerstein et al. [60] performed <sup>23</sup>Na MAS NMR simulation and experimental analysis of 13X (Si/Al = 1). Five signals were identified by simulation for Na<sup>+</sup> cations at sites I, I', II and two different III' sites, and the experimental signal represents a large overlapped peak of five different signals corresponding to the simulation ones. In this study, one single Lorentzian-type signal is observed in <sup>23</sup>Na MAS NMR spectra of 13X(b) and 13X(p) with a maximum of  $\delta = 1$  and  $-4.8$  ppm, respectively, which can be attributed to Na<sup>+</sup> positioned in crystallographic site I. Quadrupole interactions of the <sup>23</sup>Na nuclei (I=3/2) at distinct crystallographic cationic sites can lead to overlapped signals in the <sup>23</sup>Na NMR spectra, making the separation of the resonance peaks and their assignment difficult. Therefore, the presence of additional resonance signals in the <sup>23</sup>Na MAS NMR profiles, corresponding to another Na<sup>+</sup> position in the framework structure of 13X, cannot be excluded. Moreover, not all the <sup>23</sup>Na nuclei in X-type zeolites are observable by NMR [61].

The <sup>23</sup>Na NMR profiles of 13X(b)@Ca and 13X(b)@CaMg are very similar to that of the parent zeolite (slightly shifted towards lower  $\delta$ ), suggesting that in these composites most of the Na<sup>+</sup> cations occupy the same crystallographic sites and present very similar symmetries to pure 13X(b). On the contrary, the NMR signals obtained for 13X(b)@Li, 13X(b)@Mg, and 13X(p)@Ca do not match those of the host zeolites. 13X(b)@Li exhibits one resonance peak at  $\delta = 7$  ppm followed by a broader one with a maximum at  $\delta = -7$  ppm, showing the non-equivalence of Na<sup>+</sup> positions in 13X(b) before and after impregnation by LiCl. The presence of two signals in the NMR spectrum of 13X(b)@Li indicates different symmetries around Na<sup>+</sup> cations in this composite, although the exact positions of the Na<sup>+</sup> sites remain difficult to assess. It must be noticed that the analysed materials were not dehydrated before the MAS NMR measurements, in order to be as close as possible to a thermochemical heat storage application system. The deliquescence relative humidity (DRH) of LiCl.H<sub>2</sub>O, defined as the RH at which deliquescence takes place, is relatively low (11%). Therefore, salt liquefaction, which leads to greater mobility of the salt through the zeolite, may take place, with direct impact on the Na<sup>+</sup> cation environment. The presence of at least two types of non-equivalent Na<sup>+</sup> cations can also be deduced from the spectrum of 13X(p)@Ca. The <sup>23</sup>Na NMR profile exhibits a thin resonance peak centred at  $\delta = 7$  ppm, characteristic of a quasi-symmetric environment around Na<sup>+</sup>, and a second wider peak with broad shoulders which overlap the first one and extend all the way to  $-80$  ppm with quadrupolar pattern. In the high-field region, broad shoulder peaks appear due to several overlapped signals which indicate the presence of Na<sup>+</sup> in several crystallographic sites. An easier diffusion of CaCl<sub>2</sub> particles through 13X in powder form compared to bead shaped zeolite can explain the different structural modifications observed between 13X(p)@Ca and 13X(b)@Ca composites. The only broad signal measured for 13X(b)@Mg, with a maximum at  $\delta = -5$  ppm, suggests a deformation around Na<sup>+</sup> cations compared to the parent zeolite and thus a symmetry loss. The presence of overlapped peaks under the broad signal and so the presence of Na<sup>+</sup> in different site positions cannot be completely ruled out. A breakdown/enlargement of part of the zeolite porosity induced by the salt incorporation, in addition to the pore access blockage previously highlighted for 13X(b)@Mg and 13X(b)@Li, could facilitate the diffusion

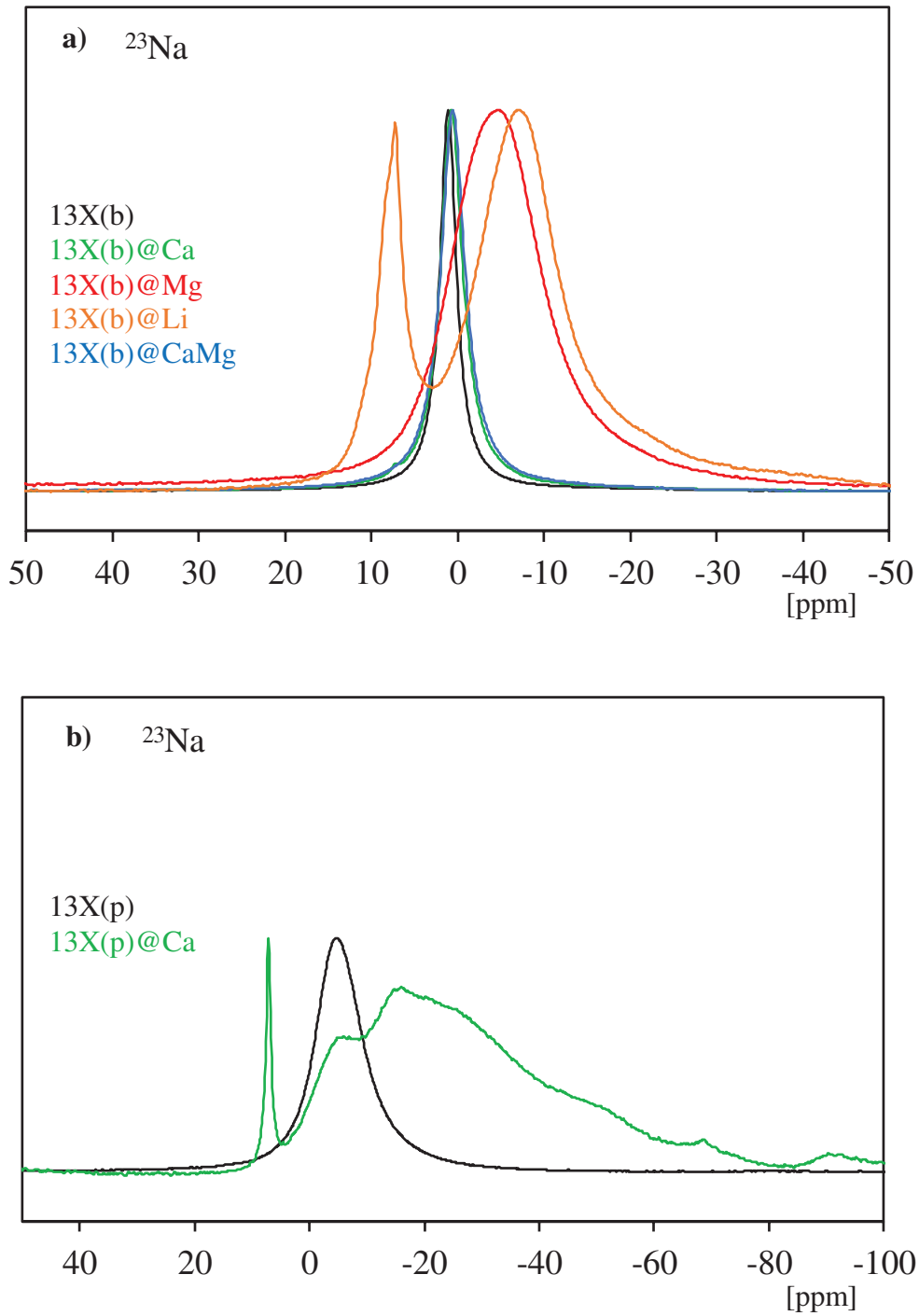
of salt through the host matrix and thus influence the environment around the zeolite components. The creation of new interactions and/or distortion around the zeolite components is highlighted for 13X(b)@Mg, 13X(b)@Li and 13X(p)@Ca, which agrees with the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR results.

$\text{Li}^+$  cations are found in three different crystallographic sites, in SI' inside the  $\beta$ -cages, in SII inside the faujasite supercages and in the position SIII, near the four-ring windows inside the faujasite supercages [62,63]. The resonance peak assignments in the  $^7\text{Li}$  NMR spectrum of LiX (Si/Al = 1) have been studied by Feuerstein et al. [60] in correlation with neutron diffraction data analysis. The authors [60] concluded that the low-field component is attributed to  $\text{Li}^+$  at SI' ( $\delta = 0.4$  ppm), the peak at  $\delta = -0.3$  ppm to SII sites and the signal at higher field ( $\delta = -0.9$  ppm) to SIII. It has to be noticed that the SI' and SII components are much broader in the  $^7\text{Li}$  NMR spectra than the SIII signal, due to smaller quadrupole interaction on the Li cations at SIII. The  $^7\text{Li}$  NMR spectrum of LiX(b) presents a single signal between approximately  $\delta = -5$  and 5 ppm with a maximum at -0.52 ppm, indicating that quadrupolar interactions are not important. LiX(b)@Ca, LiX(b)@Mg and LiX(b)@CaMg present very similar  $^7\text{Li}$  NMR profiles with a single signal with a maximum at  $\delta = -0.40$  ppm showing that salt impregnation proceeds without significant modification of the position in crystallographic sites and the symmetry around  $\text{Li}^+$  cations in LiX zeolite. On the contrary, LiX(b)@Li presents two thin peaks with maxima at  $\delta = +0.36$  and  $-0.36$  ppm, indicating that  $\text{Li}^+$  cations are mainly in two different environments. Similarly to LiCl incorporation in 13X(b), the easier formation of a salt solution facilitates the diffusion of salt through the zeolite and therefore greatly influences the symmetry around the cation. Also, the lower ionic radius of  $\text{Li}^+$  in comparison with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  can lead to an easier incorporation of LiCl in the faujasite structure of zeolites, involving a greater modification of environment and/or symmetry around zeolite components.

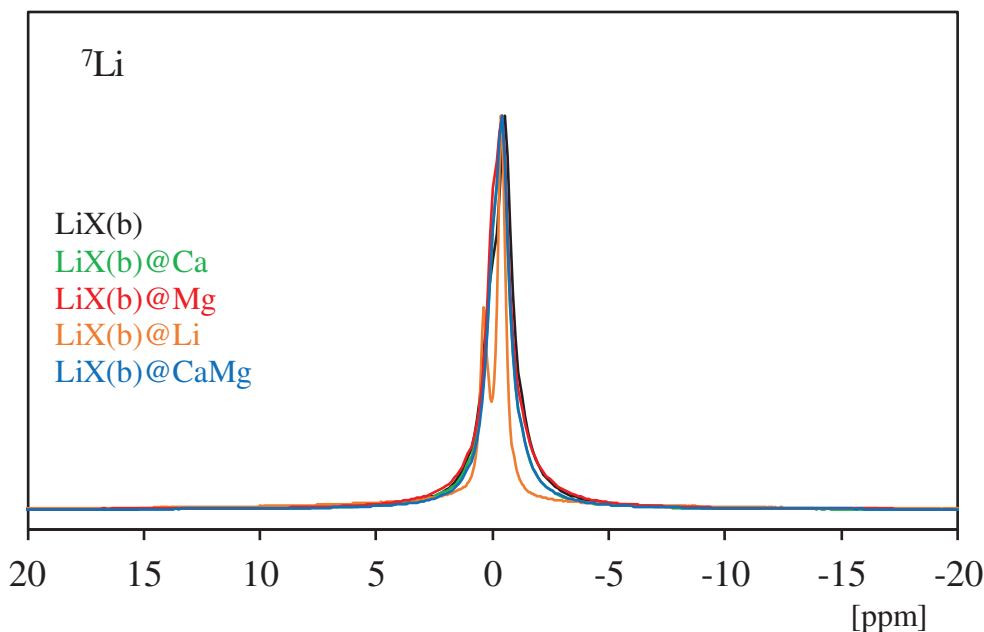




**Figure 3.**  $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR profiles of 13X(b) (a), 13X(p) (b) and LiX(b) (c) based samples.



**Figure 4.**  $^{23}\text{Na}$ -MAS NMR profiles of 13X(b) (a) and 13X(p) (b) based samples.



**Figure 5.**  $^7\text{Li}$ -MAS NMR profiles of LiX(b) and the corresponding composites.

### 3.2 Water vapor sorption isotherms

The hydration/dehydration behaviour of the 13X and LiX based samples has been studied by performing water sorption/desorption experiments in closed environment at 20 °C. The water sorption/desorption isotherms over the entire range of relative water pressure are presented in [Figures 6a](#) and [b](#), respectively. For the sake of clarity, the water uptake at  $P/P_0 < 0.1$  is presented in [Figs. S3a](#) (13X(b),13X(p) and the corresponding composites) and [S3b](#) (pure LiX(b) and LiX(b) – based composites).

We discuss first the influence of the zeolite shaping. The type I isotherm exhibited by 13X(p) is consistent with its predominantly microporous character, and agrees with previous reported water sorption isotherm curves of 13X zeolites [64]. 13X(b), 13X(b) crushed and LiX(b) also exhibit type I adsorption isotherms, but the curves show a slight convex increase from  $P/P_0 = 0.1$  to 0.9 probably due to water sorption in the porosity generated by the binder. Pure zeolites present minor irreversibility of the water adsorption/desorption behaviour (the sorption and desorption branches do not match perfectly) due to a strong affinity of zeolites for water. The water sorption capacity follows the order  $13\text{X}(p) > 13\text{X}(b)$  crushed  $> 13\text{X}(b)$  in the entire relative pressure range, to reach 0.300 to  $0.313 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  at  $P/P_0 = 0.9$ , showing the effect of both binder and shaping on the water vapor sorption capacity. The presence of around 20 wt% of inert binder contributes to the reduction in water uptake per mass unit for the shaped zeolites. The higher water uptake of LiX(b) compared to 13X(b), in the entire range of water pressure, and the more pronounced hysteresis loop indicate a stronger hydrophilicity of LiX(b) zeolite.

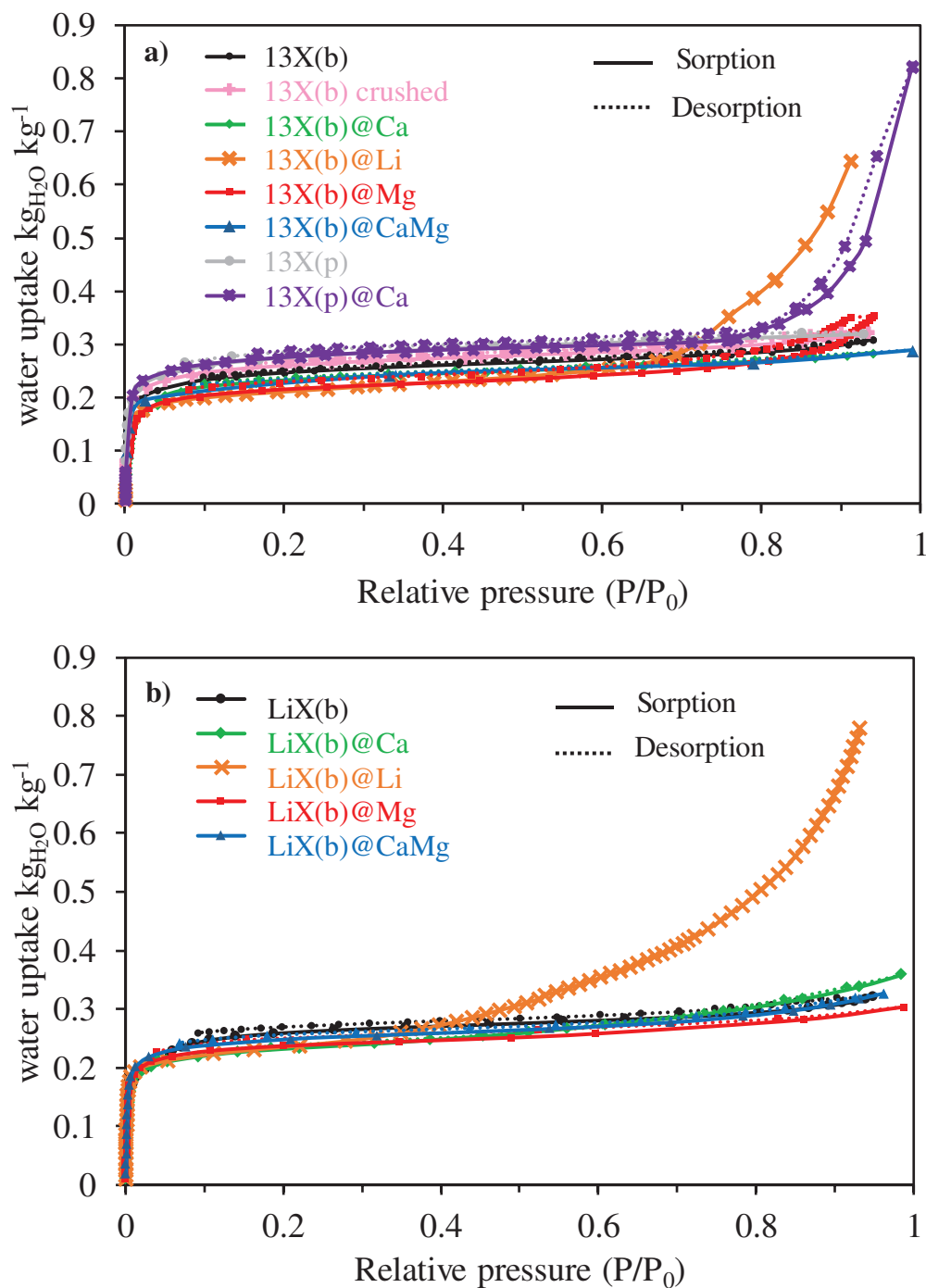
The impregnation of 13X(b) by  $\text{CaCl}_2$  salt (i.e. 13X(b)@Ca and 13X(b)@CaMg composites) resulted in a decrease in the water uptake capacity of the matrix without changing the shape of the isotherms. Based on the  $\text{N}_2$  sorption isotherms data the partial pore blockage observed after salt deposition, can be correlated with the reduction of the number of available sorption sites

(i.e. reduction of both surface area and pore volume). The similarity between the behaviors of 13X(b)@Ca and 13X(b)@CaMg upon water vapor hydration may be explained by the similar structures around the aluminum and Na<sup>+</sup> counterions, as determined by solid MAS NMR for these two composites. Lower water uptakes compared to 13X(b) can be also observed for 13X(b)@Mg and 13X(b)@Li, at  $P/P_0 < 0.73$  and  $P/P_0 < 0.89$ , respectively. At higher relative pressures, the water uptakes increase to reach  $0.35 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  for 13X(b)@Mg at  $P/P_0 = 0.94$  and  $0.65 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  for 13X(b)@Li at  $P/P_0 = 0.91$ . This increase could be attributed to the easier hydration of the incorporated salts in these composites, due to (i) a breakdown/enlargement of part of the micropores upon salt impregnation, facilitating the diffusion of water vapor and (ii) the presence of salt partly on the zeolite surface. 13X(p)@Ca presents a similar water sorption equilibrium to the host zeolite in the range of relative pressure lower than 0.76, followed by a sharp increase at high pressure to reach  $0.82 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  at  $P/P_0 = 0.99$ . The different behaviour of 13X(p)@Ca in comparison with 13X(b)@Ca at high relative pressures evidences the effect of the host matrix shaping on the water sorption performance of the composites. Easier water vapor diffusion through the powder compared to the beads facilitates the formation of a salt solution, and thus greatly increases the water uptake at high relative pressures.

The isotherms of LiX(b)@Ca, LiX(b)@Mg and LiX(b)@CaMg present sharp water adsorption uptakes in the low relative pressure region, mainly attributed to micropore filling, followed by a gentle rise between  $0.01 < P/P_0 < 0.7$ , assigned to the filling of narrow mesopores, and a slight increase at  $P/P_0 > 0.7$  attributed mainly to hydration of the incorporated salt. At  $P/P_0 < 0.3$ , LiX(b)@Ca and LiX(b)@Mg show similar water uptakes. At higher relative pressures, the CaCl<sub>2</sub> based composite shows better hydration properties than LiX(b)@Mg in the whole studied range. Interestingly, the water uptake of LiX(b)@Ca surpasses that of the host zeolite for  $P/P_0 > 0.73$ , indicating an easier hydration of the incorporated CaCl<sub>2</sub> compared to MgSO<sub>4</sub>. The water uptake and the shape of the isotherm for LiX(b)@Li are comparable to those of LiX(b)@Ca and LiX(b)@Mg at  $P/P_0 < 0.3$ , followed by a sharp increase with relative pressure, as previously observed for 13X(b) impregnated by LiCl. This sharp increase in water uptake can be explained by the easier formation of a salt solution in LiCl-based composites, and to a slightly lesser extent in CaCl<sub>2</sub>-based composites, compared to MgSO<sub>4</sub>-based composites, due to the lower deliquescence relative humidity (DRH) of LiCl.H<sub>2</sub>O (11%) than CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (28-29%) and MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (87-89 %) and/or by a higher amount of available salt on the material surface.

No synergetic effect is observed between the deposited salt and the host zeolite matrix in the water sorption performances of the composites. The zeolite undergoes a partial loss of sorption properties due to the partial blocking of its microporosity by the salt incorporation. The low amount of salt confined inside the microporous zeolite due to diffusional issues is not sufficient to offset the reduction in hydration ability of the host matrices at low water pressure. The sharp rise in water uptake capacity of the composites for water vapor relative pressures starting at  $P/P_0 = 0.3$  is mainly caused by the salt deliquescence, which can appear at a water vapor partial pressure above the DRH of the hydrated salt, and therefore lead to a leakage of the salt solution.





**Figure 6.** Water vapor sorption/desorption isotherms at 25 °C of 13X (a) and LiX(b) (b) and corresponding composites.

### 3.3. Water and heat storage capacities: TG-DSC hydration/dehydration cycles

#### 3.3.1. Pure zeolites study

The weight evolution of the studied solids upon dehydration is shown in Fig. 7. For the sake of clarity, the dehydration curves for the first 100 min and for weight % between 100 and 85 % of the initial mass are plotted in Fig. S4. The total amount of water released is the value measured after 30 min at 300 °C.

All the samples exhibit first a small loss of weight which occurs during the first 20 min at 25 °C, followed by a sharp weight decrease when the temperature is increased from 25 to 300 °C (2 °C/min). The effect of the binder on the dehydration behaviour can be studied by comparing 13X(p) and 13X(b) crushed. Binder-free 13X(p) presents a higher weight loss and higher heat storage capacity (in  $\text{kJ kg}^{-1}$ ). Even though shaping could hinder water desorption, these two samples display very similar weight loss curves. After 30 min at 300 °C, only 1.7 and 1.2 % of the total amount of water sorbed is still present in the 13X(b) and 13X(b) crushed, respectively, showing the slight hindrance effect of the shaping on water desorption. In addition, 3 % of the total amount of water adsorbed by LiX(b) is still present in the material at the end of the dehydration step, suggesting a stronger interaction between LiX(b) and water than between 13X zeolites and water.

The water sorption (amount of water sorbed per dehydrated mass, determined using Eq. 2) and heat storage (in kJ per dehydrated mass or per amount of water sorbed) capacities were determined from TG-DSC analysis and are summarized in Table 2. For the sake of comparison, the first dehydration-hydration cycle was used as conditioning treatment. The second dehydration-hydration cycle was further considered to gain insight into the performances of different zeolites and composites as thermochemical heat storage materials.

With the highest apparent specific surface area among the studied zeolites, LiX shows a water sorption capacity similar to those of 13X(b) and 13X(b) crushed ( $0.28 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$ ), but a higher heat storage capacity ( $1058 \text{ kJ kg}^{-1}$  vs 1007 and 980, respectively). This is attributed to a stronger interaction between LiX and water. Indeed the amount of heat stored per mol of sorbed water ( $69.6 \text{ kJ mol}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ ), which reflects the strength involved in the sorbent - sorptive reaction, surpasses those of 13X(b) ( $64.6 \text{ kJ mol}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ ) and 13X(b) crushed ( $65.5 \text{ kJ mol}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ ). As reported by Yang et al [65], smaller cations with higher ionic potential are more apt to coordinate water molecules. In addition, the smaller amount of binder used to shape smaller beads of LiX can have an impact on the heat and water storage capacities. The heat and water storage capacities of studied zeolites are higher than those of other porous host matrices reported in the literature (see Table S1). It has to be noticed that the heat storage capacities of low the Si/Al ratio zeolites provided by ARKEMA outperform those of other commercial zeolites (Table S1).

In order to study the reversibility of the water and heat storage/release capacities, the heat and water storage capacities during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2) are presented in Figs S5-S17. Pure zeolites exhibit very good reversibility between water uptake (H1, H2) and water release capacities (D2) with a difference of 1.5 % at most. Zeolites exhibit similar water uptakes between the first (H1) and second cycles (H2). Pure zeolites also present good reversibility of the released capacities (H1 and H2), with difference of only 3.4 %. The difference between hydration and dehydration enthalpies is however greater (with a maximum of 6.7 %), which can be attributed to the integration terminals and/or to the blank subtraction (the blank was not subtracted from the hydration heat flow). LiX(b) represents the most promising host zeolite in terms of heat and water storage capacities, and the bead shape allows its use in many large-scale reactors.

### 3.3.2. Zeolite@salt composites

Typical hygroscopic salts such as  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  and  $\text{LiBr}$  but also a mixture of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgSO}_4$  have been incorporated in zeolites with the aim of increasing their heat and water storage capacities. Rammelberg et al. [66] reported the use of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgSO}_4$  mixture (salts alone without host matrices) for thermochemical heat storage. The salt mixture (2 g of each salt) shows almost no performance degradation over 55 cycles of hydration/dehydration due to overhydration tolerance. In addition, the salt mixture shows high sorption kinetics in comparison with the corresponding pure salts.

Surprisingly, while a strong chemical interaction between hygroscopic salt and water is expected, the amount of water still presents in the composites after 30 min at 300 °C is lower than in the corresponding host zeolites. The relative amount of water not desorbed in the experimental conditions used here is less than 0.5% for 13X based composites and between 1.2 and 1.6 % for LiX based composites (Figure 7).

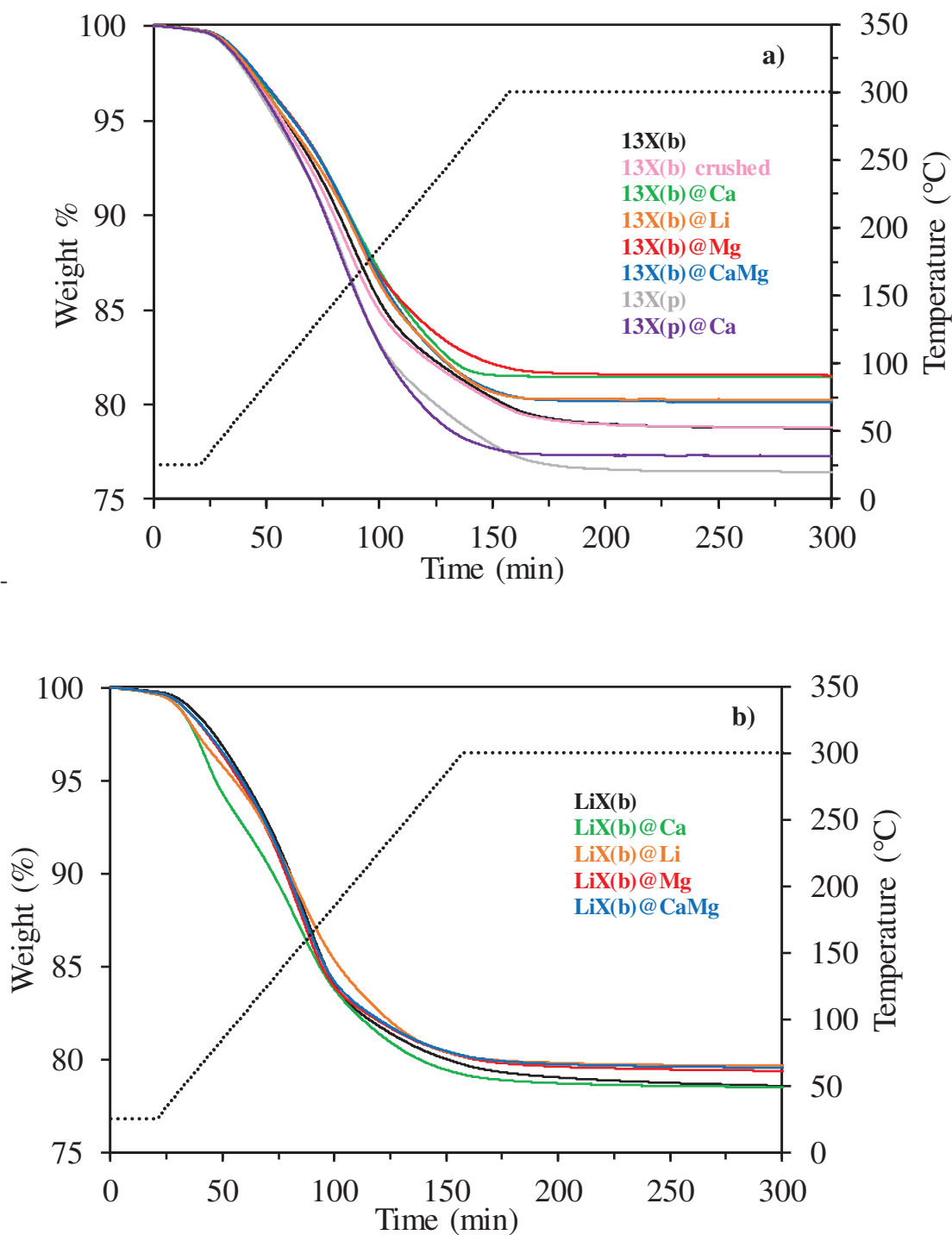
Impregnation of 13X(b) results in a decrease in the water sorption capacities (between 0.21 and 0.25  $\text{kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  for the composites) as well as the heat storage capacities (between 800 and 892  $\text{kJ kg}^{-1}$ ). The heat storage capacities of LiX(b) composites are also lower (between 892 and 900  $\text{kJ kg}^{-1}$ ) than that of pure LiX(b), although pore blockage by the salt is limited in comparison with NaX based composites. In the case of non-shaped composites, 13X(p)@Ca also presents lower water and heat storage capacities than 13X(p). The decrease in the storage capacities of zeolites after impregnation by hygroscopic salt(s) can be explained by the physico-chemical properties of the composite materials. Indeed, these results are in accordance with the previous conclusions on water vapor sorption isotherms, showing a pore blockage by salt which reduces the sorption capacity of the zeolite and a reduction of salt hydration ability due to diffusional issues. The latter is correlated with a lower diffusion coefficient of the confined salt solution in the smallest pores [67]. Ostrovskii et al. [68] studied the limiting steps of water sorption in composites and reported the possible formation of a salt solution layer on the channel surface, limiting the amount of water sorbed and thus the heat storage capacities of the composite materials. The water and heat storage capacities of some previously studied composites are summarized in Table S1. Our resulting composites present higher storage performances compared to other composites with relatively low amount of incorporated salt (4-15 wt%) cited in the literature (despite the decrease of heat and water storage capacities of host zeolites after salt incorporation). On the other hand, due to the large amount of added salt, reported composites with amount of salt between 46 and 62 wt% outperform the storage capacities of studied composites. The composites present very high reversibility of the water uptake capacities (maximum difference of 2.2% between H1 and H2) and between the amount of water sorbed and desorbed (maximum difference of 1.1%), as shown in Figs. S5-S17. Regarding the heat storage/release, the reversibility between hydration enthalpies is lower for the composite materials (maximum difference of 6.2 %) than for the pure host matrices. Also, the gap between the hydration and dehydration enthalpies reaches a maximum of 5.1 %. Addition of the fusion heat of the incorporated salts as well as agglomeration and/or leaching of the salt deposited on the surface of the materials can explain this difference. It has to be mentioned that no deliquescence of the salt solution outside zeolite porosity and thus no leaching of the salt were observed after hydration/dehydration cycles.

**Table 2.** Comparison of the heat and water storage capacities of studied solids.

Name	Water sorption capacity ( $\text{kgH}_2\text{O kg}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	Heat storage capacity ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) <sup>c</sup>	Heat storage capacity ( $\text{kJ mol}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ ) <sup>d</sup>
13X(b)	0.28	1007	64.9
13X(b) crushed	0.28	980	65.5
13X(b)@Ca	0.21	800	63.1
13X(b)@Mg	0.23	813	64.6
13X(b)@Li	0.25	860	62.8
13X(b)@CaMg	0.25	892	62.4
13X(p)	0.31	1080	63.1
13X(p)@Ca	0.29	972	59.5
LiX(b)	0.28	1058	69.6
LiX(b)@Ca	0.28	900	58.6
LiX(b)@Mg	0.28	890	60.4
LiX(b)@Li	0.26	892	62.2
LiX(b)@CaMg	0.26	897	62.8

<sup>a</sup> Determined by ICP-OES ( $\pm 2\%$ ). <sup>b</sup> Water sorption capacity determined with Eq. (2) on dehydrated sample at  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 0.02$ ). <sup>c</sup> Dehydration heat determined by 2<sup>nd</sup> dehydration heat flow integration ( $\pm 20\text{ kJ kg}^{-1}$ ). <sup>d</sup> Dehydration heat expressed in  $\text{kJ mol}^{-1}\text{H}_2\text{O}$  ( $\pm 0.5\text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Regarding the heat storage capacity in  $\text{kJ mol}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ , the interaction between composites and water results in a less energetic process than between pure zeolites and water. This behaviour was already observed after impregnation of 5A zeolite by 5 and 10 wt% of NaOH [46]. The high hydrophilicity (i.e. the high-water uptake at low water pressure) of zeolites has been shown in Figure 6. Pore blocking limits the water sorption ability of the zeolites, reducing the impact of the highly hydrophilic zeolite on the interaction of composites with water. Pure zeolites exhibit higher storage capacities than rehydrated pure  $\text{CaCl}_2$  (with 2.7 water molecules under the same hydration conditions), as reported in our previous study [56].  $\text{CaCl}_2$  based composites, 13X(b)@Ca, 13X(p)@Ca and LiX(b)@Ca, present lower storage capacities than bulk rehydrated salt. The dehydration conditions used in this study allow the full dehydration of bulk salts [56,69,70], and the stabilization of the weight of the studied composites at the end of the isothermal plateau suggests that salt is dehydrated. But the reduction of the water-composite interaction strength could be explained by the presence of a small amount of amorphous phase of partially hydrated salt at the end of the dehydration. The presence of an amorphous phase can be suggested by the lack of salt hydrate crystals in XRD analysis (Figure 2). Pore blockage could also hinder the release of water from the composite's porosity.



**Figure 7.** Weight evolution during the second dehydration of 13X (a) and LiX (b) and corresponding composites.

### 3.3.3. Stability of the storage capacities

The hydrothermal stability and the stability of the storage properties after numerous cycles of hydration and dehydration are crucial parameters for thermochemical heat storage applications. Zeolites are known to have stable storage capacities over numerous hydration/dehydration cycles, with high hydrothermal stability [71]. Zeolite@salt composites are more susceptible to exhibit significant loss of the heat and water storage capacities due to salt deliquescence causing

a leakage of salt solution, leading to instability of the storage capacities [29]. In this study, the good reversibility of heat and water uptake/release capacities during two cycles was shown in Sections 3.3.1. and 3.3.2. In order to assess the stability of pure zeolite and zeolite@salt composites under drastic humidity conditions, around 100 mg of 13X(b), 13X(b)@Ca, LiX(b) and LiX(b)@Ca were placed in a closed environment saturated in water (see Fig. S18). The composites impregnated by CaCl<sub>2</sub> were chosen due to the numerous advantages of CaCl<sub>2</sub> in large scale TCHS (low price, availability, high heat and water storage and high thermal conductivity).

A dish filled with water was used in order to ensure 100 % relative humidity in the environment. The studied samples were analysed by TG-DSC using the procedure described in section 2.2.5., after 800 h in the closed environment, in order to mimic 50 cycles of 16h of hydration at 100% RH. The water sorption and heat storage capacities are summarized in Table 3. For easier comprehension “-ws” is added to the name of samples subjected to 800 h in water-saturated closed environment.

The heat storage capacities of 13X(b)-ws and LiX(b)-ws are 4.6 and 4.1 % less than the “fresh” materials, respectively. It is difficult to reach a definitive conclusion about a decrease in the amount of heat stored, because the differences in heat amounts are close to the experimental uncertainty. However, the stability of 13X(b) upon cycling is confirmed by the results obtained by nitrogen sorption isotherm measurements after ageing the sample for 800 h (see 13X(b)-ws in Table S2), with no evident degradation of the structural properties. In the case of zeolite LiX(b), an enlargement of the porosity during ageing process could explain the observed lower apparent BET surface area and microporous volume and thus a loss of the initial performance. The heat and water storage capacities of 13X(b)@Ca-ws are higher than those of the corresponding fresh 13X(b)@Ca (by 14 and 19% for the heat and water storage capacities, respectively). The increase in the surface area revealed after cycling could assign for a better distribution of the salt throughout the zeolite which can allow the clear passage of adsorbent molecules such as N<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O. However, both salt hydration and water sorption by the zeolites can be facilitated by salt deliquescence and leakage of salt solution, improving the storage capacities. Although no deliquescence of salt solution outside matrix porosity is observed, such phenomenon cannot be completely ruled out under the high-water pressure used for ageing, and can impact the stability of the storage system over numerous hydration/dehydration cycles as well as the corrosivity of the material.

Stable thermochemical properties are observed for LiX(b)@Ca after 800 h under humid atmosphere in closed environment, in spite of about 9% loss of its surface area after ageing. This could be explained by a synergetic contribution of the incorporated salt and zeolite matrix to the final storage properties of the composite. The possible redistribution of the salt not only in the pores, but also on the external surface may allow the rapid diffusion of adsorbent molecules throughout the pores, and hence does not have a detrimental impact on the heat released.

**Table 3.** Storage capacities after 800 h in water saturated closed environment.

Name	Water sorption capacity ( $\text{kgH}_2\text{O kg}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Heat storage capacity <sup>b</sup> ( $\text{kJ kg}^{-1}$ )
13X(b)-ws	<b>0.28 ± 0.02</b>	<b>960 ± 20</b>
13X(b)@Ca-ws	<b>0.25 ± 0.02</b>	<b>910 ± 20</b>
LiX(b)-ws	<b>0.28 ± 0.02</b>	<b>1015 ± 20</b>
LiX(b)@Ca-ws	<b>0.26 ± 0.02</b>	<b>900 ± 20</b>

<sup>a</sup> Water sorption capacity determined with Eq. (2) on dehydrated sample at 150 °C ( $\pm 0.02$ ).

<sup>b</sup> Dehydration heat determined by 2<sup>nd</sup> dehydration heat flow integration ( $\pm 20 \text{ kJ kg}^{-1}$ ).

### 3.3.4. Hydration process and kinetics

The impact of zeolite shaping as well as impregnation by salts on the hydration kinetics and process was studied by analyzing the second hydration of the TG-DSC experiments and the water sorption isotherm data.

The water loading coefficients of the 13X and LiX based samples were determined using Eq. (4),

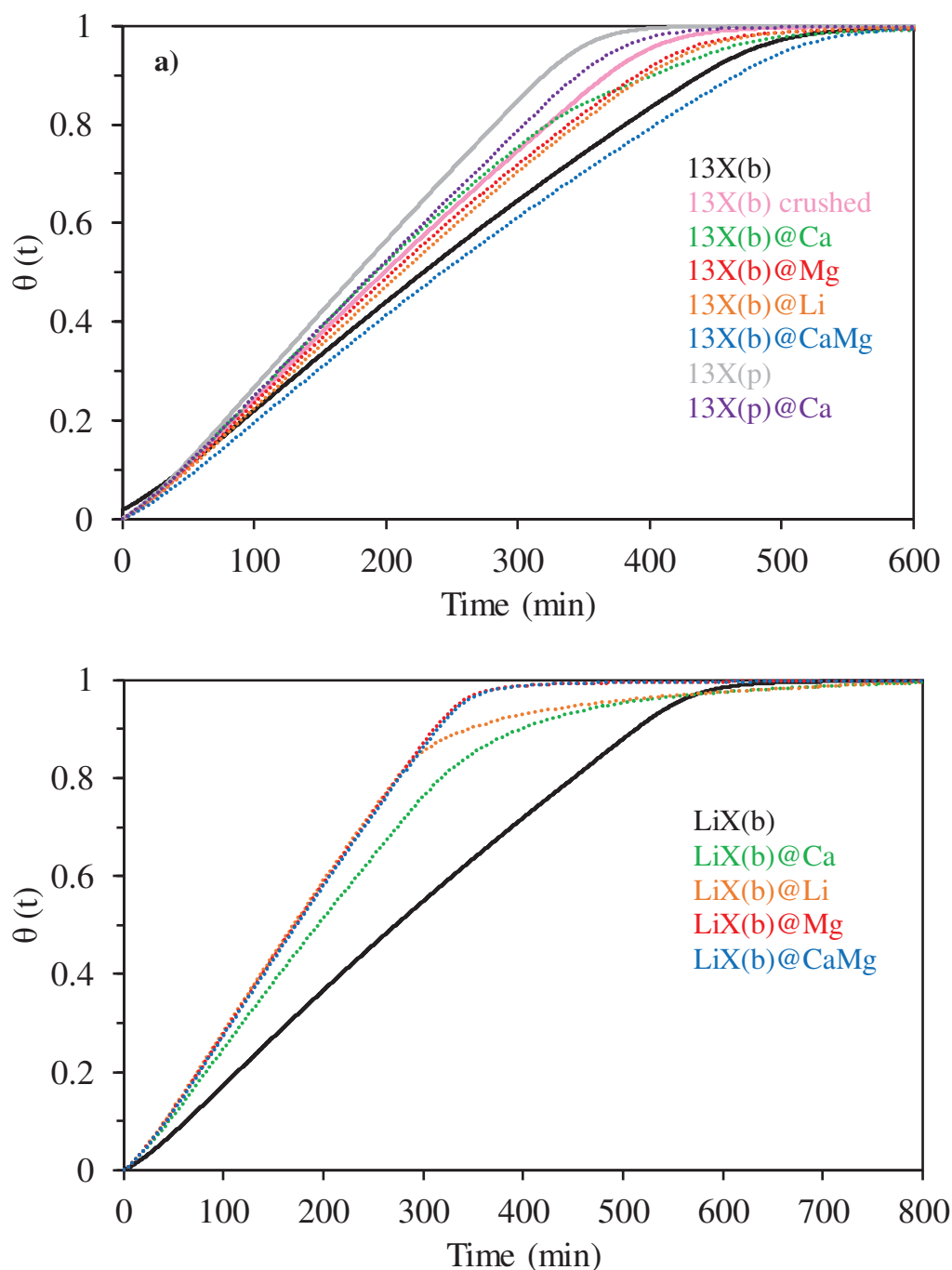
$$\theta(t) = \frac{W(t)}{W_0} \quad (4)$$

where  $W(t)$  represents the amount of water sorbed measured at time  $t$  and  $W_0$  is the maximal amount of water sorbed. Figs. 8a and b show  $W(t)$  as a function of time for the second hydration cycle.

Water vapor sorption is faster on 13X(p) than on 13X(b) crushed and 13X(b) zeolites, showing the effect of both the binder and the material shaping on the kinetics. The slowdown of water sorption for shaped 13X is likely due to slower diffusion through condensed beads than crushed or pure powder. 13X(b)@Mg and 13X(b)@Li exhibit faster sorption kinetics than corresponding pure 13X(b), contrary to 13X(b)@CaMg. Faster water sorption on the composites can be explained by the large amount of hygroscopic salt on the composite surface, which enhances the water sorption kinetics. Although 13X(b)@Ca reaches  $\theta = 0.95$  faster than pure 13X(b),  $\theta = 0.99$  is attained after a longer time. 13X(b)@CaMg presents slower water vapor sorption kinetics than the corresponding host zeolite during the entire hydration process. These observations can be correlated with a lower water uptake than 13X(b) in water sorption isotherms and TG-DSC experiments, and could be related to better incorporation of the salts in the zeolite structure, which may slow down the water vapor sorption kinetics. It was concluded in section 3.1 that a better diffusion of salt through the material limits the amount of pore blocking for 13X(p) based composites. This leads to a higher amount of salt inside the zeolite porosity, and thus slows down the water sorption kinetics of 13X(p)@Ca compared to 13X(p).

Although LiX based composites exhibit less pore blockage than 13X(b) ones, the preferential deposition of salt in the micropores and/or blockage of access to the micropores of LiX(b) increases the water vapor sorption kinetics of the composites compared to pure host LiX(b). On the other hand, the longer time needed to reach  $\theta = 0.99$  for LiX(b)@Ca and LiX(b)@Li

compared to LiX(b) can be attributed to a larger amount of salt on the zeolite surface, limiting water vapor diffusion through the composites. This observation is correlated to the easier hydration of CaCl<sub>2</sub> and LiCl deposited in LiX(b), as shown by the water sorption isotherms. Thus, the presence of salt on the surface of the microporous materials can have a dual influence on water vapor sorption kinetics: (i) enhancing the kinetics due to the high affinity of the salt for water and (ii) induce water vapor diffusion limitations.



**Figure 8:** Evolution of the water loading coefficient during the second hydration of 13X (a) and LiX (b) based samples.



Microporous materials possess by definition a large amount of micropores (< 2nm), but they also contain a large variety of pores such as narrow mesopores and transitional pores. Generally, micropores are the key factor for adsorption of water vapor. Dubinin [72] developed the “theory of volume filling in micropores”, which considers the mechanism of filling a limited amount of volume during micropore adsorption. In the theory, two functions are associated with the parameters of the adsorption equilibrium, the amount adsorbed, the temperature and the equilibrium pressure.

The first of these functions is expressed by:

$$\varepsilon = -\Delta_{ads}G = RT \ln \left( \frac{P_s}{P} \right) \text{ with } \left( \frac{d\varepsilon}{dT} \right)_W = 0 \quad (5)$$

where  $P_s$  represents the saturated water vapor pressure and  $P$  the equilibrium water pressure. This function is interpreted thermodynamically as the decrease in adsorption free energy if the standard state is the state of a liquid or a gas which at temperature  $T$  is in equilibrium with its saturated vapor at a pressure  $P_s$ .

The second function is the filled volume of the adsorption space  $W$ :

$$W = av' \quad (6)$$

where  $a$  is the adsorption equilibrium amount and  $v'$  the molar volume of the substance adsorbed.

Thanks to the Polanyi adsorption potential theory, the volume sorbed ( $W$ ) can be plotted as a function of the adsorption potential  $\varepsilon$ . The curves  $\varepsilon = f(W)$  with  $W$  representing the volume adsorbed in the water sorption isotherm and  $\varepsilon$  determined by Eq. (5) are presented in Figs. S19a and S19b for 13X and LiX based materials, respectively.

For all the studied materials, the adsorption potential of water molecules decreases as the adsorbed volume increases, and eventually vanishes when the maximum sorption capacity of the material is reached. At low sorbed volumes ( $\sim 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  dehydrated sample) the adsorption potential is high for the pure zeolites due to the highly energetic interactions between the microporous structure of zeolites and water. The adsorption potentials of zeolite-based composites do not match those of the parent host matrices, showing the effect of deposited salt. The decrease in water sorption potential after salt deposition, as seen for 13X(b)@Ca, 13X(b)@Mg and 13X(b)@CaMg, could be caused by zeolite pore blockages, reducing the ability of the host matrices to adsorb water. The confinement of salt in the porosity can also reduce the contribution of the salt to the sorption potential. The higher water sorption potentials observed for LiX(b)@Ca, LiX(b)@CaMg, LiX(b)@Mg and LiX(b)@Li compared to LiX(b) correlate with the higher water uptakes of these materials at low relative pressures (see Fig. S3b). 13X(b)@Li, 13X(b)@Mg, 13X(p)@Ca, LiX(b)@Li and LiX(b)@Ca reach  $\varepsilon = 0$  at higher adsorbed volumes due to the higher hydration ability of the deposited salt. As shown by water vapor sorption isotherms, the increase of water uptake at high relative pressure is mainly due to the salt hydration.

To better understand the sorption process as well as the nature of the interactions between sorbent and sorptive, Dubinin and Astakhov [73] proposed a model of the sorption isotherm which considers the heterogeneity of the adsorption phenomenon, described in the supplementary information.

The linear transforms of the characteristic adsorption curves of the water vapor sorption isotherms are plotted in Figs S20-S32. The parameters of the Dubinin-Astakhov (D-A) model ( $n$  and  $\theta$ ) and the correlation coefficient  $R^2$  of the linear regression are summarized in Table S3. The D-A transform of pure zeolite is represented by two straight lines, which confirms the hypothesis of energy heterogeneity. Indeed, the sorption process for the zeolite-water pair is characterized by heterogeneous interactions, with two types of interaction forces: a dispersion force (water-water interaction) and an attraction force due to the adsorption of the first molecules on the active center. Indeed, inside the zeolite cavity, compensating cations ( $\text{Na}^+$  or  $\text{Li}^+$ ) create active sorption centers. Each straight line corresponds to a type of interaction, either attraction or dispersion. The values of  $n$  vary between 3.28 and 3.74 for low pore filling ratios ( $\theta$ ) and between 0.57 and 1.19 for high pore filling ratios. Dubinin and co-workers [74] reported that the pore filling process can be expressed by two term equations, with each term having the mathematical form of Eq. (S1) (supplementary information). The attractive interaction is predominant at low filling ratios, while dispersion interactions become more important at high filling ratios.

The D-A transform of pure composites still presents two straight lines corresponding mainly to water sorption by the zeolite structure, but also a third convex curve at high filling ratios. This last contribution shows the predominant effect of the salt hydration at high relative pressure (as observed in Figure 6) which corresponds to high filling ratios. Thus, the application of the Dubinin-Astakhov model brings light on the effect of the salt in the water vapor sorption process of the zeolite-based composites.

The effect of salt addition on the water sorption by the zeolite structure is also highlighted. Indeed, the modification of D-A model parameters in comparison with the respective parent zeolites is particularly significant for 13X(b)@Mg, 13X(b)@Li, 13X(p)@Ca and LiX(b)@Ca. The filling ratios ( $\theta$ ) at which the transition occurs between the dispersive and attractive portions of the curves are considerably reduced. Also, the reduction of the  $n$  values for the high and low filling ratio regions suggests increased structural heterogeneity, caused by the salt addition. These results are in agreement with the NMR analysis of these materials, which showed a modification of the electronic environment around zeolite components due to new interactions and/or distortions caused by salt impregnation. These composites also present wider convex curves in the D-A transform curve compared to the other composites, likely due to the strong hydration ability of the deposited salt (previously shown in Figure 6).

#### 4. Conclusions.

In this study, the physicochemical characteristics, storage capacities, stability, as well as hydration process and kinetics of pure zeolites and zeolite@salt composites were studied. The impact of host zeolite shaping and of the choice of deposited salt was investigated. It has been

confirmed that pure zeolites exhibit high heat and water storage capacities and high stability of the storage performances. Pure zeolites are also saturated by water at low relative humidity, which is beneficial for applications given their total potential storage capacities. The non-shaped 13X(p) zeolite presents faster hydration kinetics, and the lack of binder to form beads makes it possible to achieve higher heat and water sorption capacities.

The storage capacities in the open system are totally reversible for all the zeolites and corresponding composites. Although all salt incorporation impacts the characteristics and properties of zeolites, LiCl deposition has a stronger influence, greatly modifying the environment and/or symmetry around zeolite components and influencing the water sorption behaviour in closed system as well as the hydration process and kinetics.

The presence of salt dramatically decreases the heat and water storage capacities due to blocking of the zeolite pores, which limits the access of water molecules. The reduction of porosity is more limited for powder 13X, which leads to a smaller loss of storage capacities.

In conclusion, the key influence of the available porosity on the storage performances of zeolite composites was highlighted. It was also shown that the use of very low amounts of salt does not allow the preservation of the porosity of the zeolite while maintaining the hydration ability of the salt, reducing the storage capacities of zeolite@salt composites.

Therefore, this study adds fundamental knowledge on the impact of (i) zeolite shaping, (ii) deposition of a low amount of salt, and (iii) the choice of the hygroscopic salt, on the storage capacities of zeolite-based composites for potential thermochemical heat storage applications.

### **Author contributions**

Q. T., G. P., and A. A. contributed to conceptualization of research in the manuscript. Q. T., and G. P. were involved in data curation, analysis, and methodology. Q. T., L. M., and C. L. performed experimental investigations. G. P. and A. A. supervised the research activities and handled project administration, data validation and visualization. Q. T. writing of the original draft. G. P., and A. A. writing-review & editing. All authors contributed to review and editing of the final manuscript.

### **Conflicts of interest**

There are no conflicts to declare.

### **References**

- [1] World energy outlook special report 2015: Energy and climate change – executive summary: International Energy Agency (IEA); 2015.
- [2] S.-Y. Liu, Y.-H. Perng, Y.-F. Ho et al., The effect of renewable energy application on Taiwan buildings : What are the challenges and strategies for solar energy exploitation?, *Renew Sustain Energy Review*. 28 (2013) 92-106. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.07.018>.
- [3] I. Dincer, C. Acar, A review on clean energy solutions for better sustainability, *Int. J. Energy Res*. 39 5 (2015) 585–606. <https://doi.org/10.1002/er.3329>.

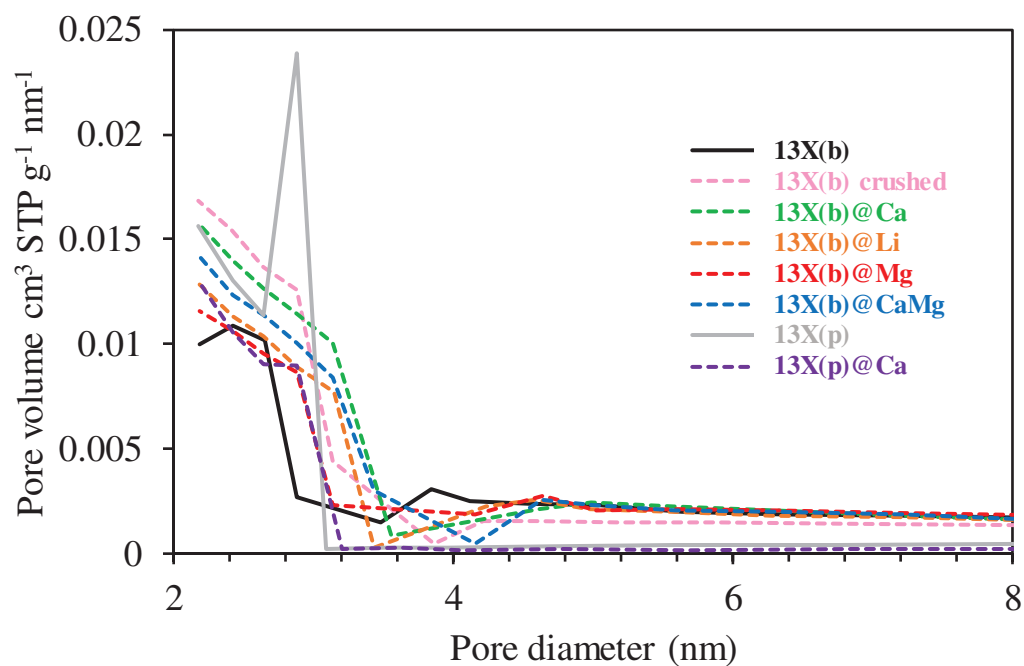
- [4] J Fitó, J. Ramousse, S. Hodencq, F. Wurtz, Energy, exergy, economic and exergoeconomic (4E) multicriteria analysis of an industrial waste heat valorization system through district heating, *Sustain. Energy Technol. Assess.* 42 (2020) 100894. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2020.100894>.
- [5] I. Gur, K. Sawyer, R. Prasher, Searching for a better thermal battery, *Science* 335 (2012) 1454. <https://doi.org/10.1126/science.1218761>.
- [6] H. Nazir, M. Batool, F.J.B. Bolivar, M. Isaza-Ruiz, X. Xu, K. Vignarooban, P. Phelan, Inamuddin, A.M. Kannan, Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review, *Int. J. Heat Mass Transf.* 129 (2019) 491–523. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.126>.
- [7] A. Elouali, T. Kousksou, T. El Rhafiki, S. Hamdaoui, M. Mahdaoui, A. Allouhi, Y Zeraoui, Physical models for packed bed: Sensible heat storage systems, *J. Energy Storage* 23 (2019) 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.03.004>.
- [8] L. Qiu, Y. Ouyang, Y. Feng, X. Zhang, Review on micro/nano phase change materials for solar thermal applications, *Renew. Energy* 140 (2019) 513–538. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.088>.
- [9] Z. Ma, H. Bao, A.P. Roskilly, Seasonal solar thermal energy storage using thermochemical sorption in domestic dwellings in the UK, *Energy* 166 (2019) 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.066>.
- [10] G. Krese, Rok Koželj, V. Butala, Uroš Stritih, Thermochemical seasonal solar energy storage for heating and cooling of buildings, *Eng Build.* 164 (2018) 239–253. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.12.057>.
- [11] A.J. Carrillo, J. Gonzalez-Aguilar, M. Romero, J.M. Coronado, Solar Energy on Demand: A Review on High Temperature Thermochemical Heat Storage Systems and Materials, *Chem. Rev.* 119 (2019) 4777–4816. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00315>.
- [12] M. Felderhoff, R. Urbanczyk, S. Peil, thermochemical heat storage for high temperature applications, *Green* 3 (2013) 113–123. <https://doi.org/10.1515/green-2013-0011>.
- [13] P. Tatsidjodoung, N. Le Pierres, L. Luo, A review of potential materials for thermal energy storage in buildings applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 18 (2013) 327–349. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.025>.
- [14] J. Cot-Gores, A. Castell, L.F. Cabeza, Thermochemical heat storage and conversion: A state-of-art review of the experimental research under practical conditions, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5207–5224. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.007>.
- [15] W. Hue, H. Yan, X. Zang, X. Xu, L. Zhang, Y. Shi, Review of salt hydrates-based thermochemical adsorption thermal storage technologies, *J. Energy Storage* 56 (2022) 106158. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106158>.
- [16] A.H. Abedin, M.A. Rosen, A critical review of thermochemical energy storage systems, the *Open Renew. Energy J.* 4 (2011) 42–46. <https://doi.org/10.2174/1876387101004010042>.
- [17] H. Wu, F. Salles, J. Zajac, A critical review of solid materials for low-temperature thermochemical storage of solar based on solid-vapour adsorption in view of space heating uses, *Molecules* 45 (2019) 945. <https://doi.org/10.3390/molecules24050945>.
- [18] M. de Lange, K. Verouden, T. Vlugt, J. Gascon, F. Kapteijn, Adsorption-driven heat pumps: the potential of metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* 115 22 (2015) 12205–12250. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00059>.
- [19] S. Henninger, S.-J. Ernst, L. Gordeeva, P. Bendix, D. Fröhlich, A. Grekova, L. Bonaccorsi, Y. Aristov, J. Jaenchen, New materials for adsorption heat transformation and storage, *Renewable Energy* 110 (2017) 59–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2016.08.041>.
- [20] G. Basina, D. AlShami, K. Polychronopoulou, V. Tzitzios, V. Balasubramanian, F. Dawaymeh, G. Karanikolos, Y. Al Wahedi, Hierarchical AlPO<sub>4</sub>-5 and SAPO-5 microporous molecular sieves with mesoporous connectivity for water sorption applications, *Surf. Coat.* 3523 (2018) 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.083>.
- [21] P. L. Llewellyn, F. Schüth, Y. Grille, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. K. Unger, Water sorption on mesoporous aluminosilicate MCM-41, *Langmuir* 11 (1995) 574–577. <https://doi.org/10.1021/la00002a036>.
- [22] Zeolites in industrial separation and catalysis, Edited by Santi Kulprathipanja ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010; 1–593.
- [23] B. YILMAZ, N. Trukhan, U. Müller, Industrial outlook on zeolites and metal organic frameworks, *Chin. J. Catal.* 33 (2012) 3–10. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60302-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60302-6).
- [24] S. Yamanaka P.B. Malla, S. Komarneni, Water sorption and desorption isotherms of some naturally occurring zeolites, *Zeolites* 9 (1989) 18–22. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(89\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0144-2449(89)90004-3).
- [25] Sherry et al. Handbook of zeolite science and technology, Marcel Dekker, New York, 2003, 1007–1061

- [26] J. Jaanchen D. Ackermann, H. Stach, W. Brösicke, Studies of the water adsorption on zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat, *Solar Energy* 76 (2004) 339–344. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.07.036>.
- [27] R. Shigeishi, C. Langford, B. Hollebone, solar energy storage using chemical potential changes associated with drying of zeolites, *Solar Energy* 23 (1979) 489–495. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(79\)90072-0](https://doi.org/10.1016/0038-092X(79)90072-0).
- [28] MODESTORE – Deliverable D14: Final report on Austrian field test period (performance and evaluation): AEE – Institute for Sustainable Technologies; 2005.
- [29] T.S. Yan, T.X. Li, J.X. Xu, R.Z. Wang, Water sorption properties, diffusion and kinetics of zeolite NaX modified by ion-exchange and salt impregnated, *Int. J. Heat Mass Transf.* 139 (2019) 990–999. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.05.080>.
- [30] H. Stach, J. Mugele, J. Jänchen, E. Weiler, Influence of cycle temperatures on the thermochemical heat storage densities in the systems water/microporous and water/mesoporous adsorbents, *Adsorption* 11 (2005) 393–404. <https://doi.org/10.1007/s10450-005-5405-x>.
- [31] D. Chen, X. Hu, L. Shi, Q. Cui, H. Wang, H. Yao, Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag, *Appl. Clay Sci.* 59–60 (2012) 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.017>.
- [32] T. Yamamoto, Y.H. Kim, B.C. Kim, A. Endo, N. Thongprachan, T. Ohmori, Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol: Evaluation of diffusivity of water in porous structure, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 443–448. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.110>.
- [33] J. Jänchen, H. Stach, Shaping adsorption properties of nano-porous molecular sieves for solar thermal energy storage and heat pump applications, *Solar Energy* 104 (2014) 16–18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2013.07.018>.
- [34] H.A. Zondag, V.M. van Essen, L.P.J. Bleijendaal, B. Kikkert, M. Bakker, Application of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  for thermochemical seasonal solar heat storage, 5th Int renew energy storage conf. IRES 2010, Berlin, Germany (2010).
- [35] H.U. Rammerlberger, T. Schmidt, W. Ruck, Hydration and dehydration of salt hydrates and hydroxides for thermal energy storage – kinetics and energy release, *Energy Procedia* 30 (2012) 362–369. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.11.043>.
- [36] K.E. NTsoukpoe, T. Schmidt, H.U. Rammerlberg, B. A. Watts, W.K.L. Ruck, A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage, *Appl. Energy* 124 (2014) 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.053>.
- [37] L. Scapino, H.A. Zondag, J.V. Bael, J. Diriken, C.C.M Rindt, Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale, *Appl. Energy* 190 (2017) 920–948. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.148>.
- [38] K. Posern, A. Osburg, Determination of the heat storage performance of thermochemical heat storage materials based on  $\text{SrCl}_2$  and  $\text{MgSO}_4$ , *J. Therm. Anal. Calorim.* 131 (2018) 2769–2773. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6861-8>.
- [39] S. Hongois, F. Kuznik, P. Stevens, J.-J. Roux, Development and characterisation of a new  $\text{MgSO}_4$  zeolite composite for long-term thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 1831–1837. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.050>.
- [40] S.Z. Xu, Lemington, R.Z. Wang, L.W. Wang, J. Zhu, A zeolite 13X/magnesium sulfate–water sorption thermal energy storage device for domestic heating, *Energy Convers. Manag.* 171 (2018) 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.077>.
- [41] Q. Wang, Y. Xie, B. Ding, G. Yu, F. Ye, C. Xu, Structure and hydration state characterizations of  $\text{MgSO}_4$ -zeolite 13x composite materials for long-term thermochemical heat storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 200 (2019) 110047. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110047>.
- [42] W. Ji, H. Zhang, S. Liu, S. Wang, S. Deng, An experimental study on the binary hydrated salt composite zeolite for improving thermochemical energy storage performance, *Renew. Energy* 194 (2022) 1163–1173. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.06.024>.
- [43] A. Ur Rehman, M. Zahir Shah, S. Rasheed, W. Afzal, M. Arsala, H. Ur Rahman, M. Ullah, T. Zhao, I. Ullah, A. Ud Din, S. Ullah, R. Shah, M. Iqbal, Z. Maosheng, Z.-H. Guan, Inorganic salt hydrates and zeolites composites studies for thermochemical heat storage, *Z. Phys. Chem.* 235 17 (1481–1497) 11. <https://doi.org/10.1515/zpch-2021-3012>.
- [44] D. Mahon, G. Claudio, P. Eames, an experimental investigation to assess the potential of using  $\text{MgSO}_4$  impregnation and  $\text{Mg}^{2+}$  ion exchange to enhance the performance of 13X molecular sieves for interseasonal domestic thermochemical energy storage, *Energy Convers. and Manag.* 150 (2017) 870–877. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.080>.

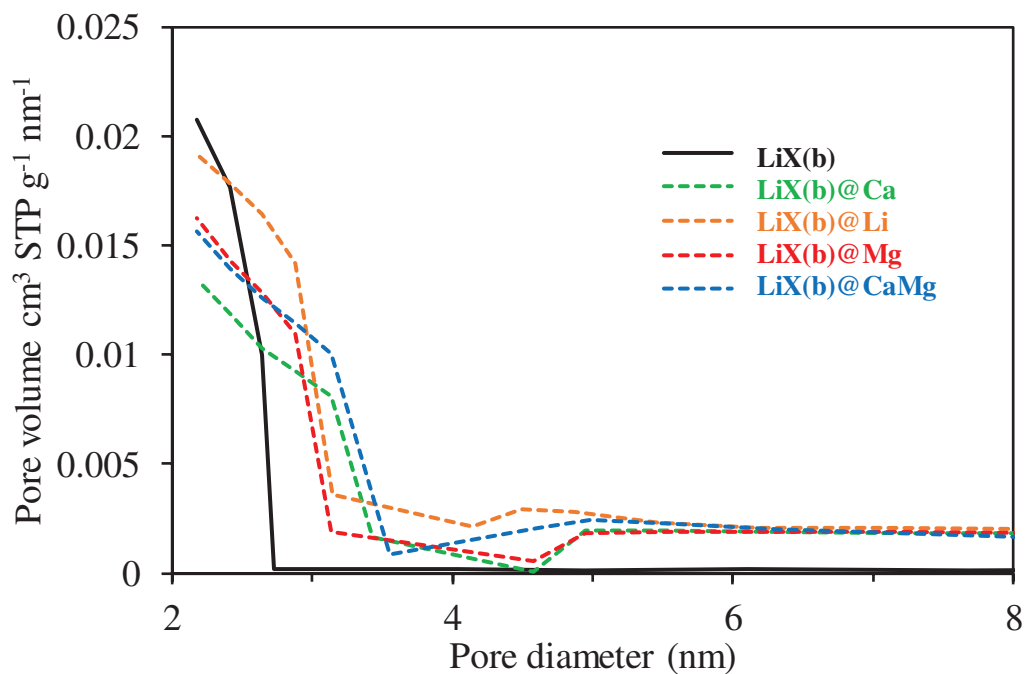
- [45] F.B. Cortés, F. Chejne, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, Water sorption on silica- and zeolite-supported hygroscopic salts for cooling system applications, *Energy Convers. Manag.* 53 (2012) 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.09.001>.
- [46] G. Whiting, D. Grondin, S. Bennici, A. Auroux, Heats of water sorption studies on zeolite-MgSO<sub>4</sub> composites as potential thermochemical heat storage materials *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 112 (2013) 112–119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.020>.
- [47] A. Jabbari-Hichri, A. Auroux, S. Bennici, Effect of NaOH addition on the thermochemical heat storage capacity of nanoporous molecular sieves, *Int. J. Energy Res.* 41 (2017) 1134–1149. <http://dx.doi.org/10.1002/er.3697>.
- [47] T. Nonnen, H. Preißl, S. Kött, S. Beckert, R. Gläser, Salt inclusion and deliquescence in salt/zeolite X composites for thermochemical heat storage, *Microporous Mesoporous Mater.* 303 (2020) 110239. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110239>.
- [48] K.C. Chan, C.Y.H. Chao, G.N. Sze-To, K.S. Hui, Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl<sub>2</sub> composite adsorbent for adsorption cooling systems, *Int. J. Heat Mass Transf* 55 (2012) 3214–3224. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.02.054>.
- [49] T. Nonnen, S. Beckert, K. Gleichmann, A. Brandt, B. Unger, H. Kerskes, B. Mette, S. Bonk, T. Badenhop, F. Salg, R. Gläser, A thermochemical long-term storage system based on a salt/zeolite composite, *Chem. Ing. Tech.* 88 (2016) 363–371. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600301>.
- [50] H. Mousavi, J.T. Darian, B. Mokhtarani, Enhanced nitrogen adsorption capacity on Ca<sup>2+</sup> ion-exchanged hierarchical X zeolite, *Sep. Purif. Technol.* 264 (2021) 118442. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118442>.
- [51] P. D’ans, E. Courbon, A. Permyakova, F. Nouar, C. Simmonet-Jégat, F. Bourdreux, L. Malet, C. Serre, M. Frère, N. Steunou, A new strontium bromide MOF composite with improved performance for solar energy storage application, *J. Energy Stor.* 25 (2019), 100881, <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100881>.
- [52] Yu.I. Aristov, in: *Nanocomposite Sorbents for Multiple Applications*, 1 ed., Jenny Stanford Publishing, 2020.
- [53] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, R. von Ballmos, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolite*, Elsevier, UK, 1996
- [54] G. Whiting, D. Grondin, D. Stosic, S. Bennici, A. Auroux, Zeolite-MgCl<sub>2</sub> composites as potential heat storage materials: influence of zeolite properties on heats of water sorption, *Sol. Energy Mater. Sol. cells* 128 (2014) 289–295. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.016>.
- [55] A. Permyakova, S. Wang, E. Courbon, F. Nouar, N. Heymans, P. D’Ans, N. Barrier, P. Billefont, G. De Weireld, N. Steunou, M. Frère, C. Serre, Design of salt-metal organic framework composites for seasonal heat storage applications, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 12889–12898, <https://doi.org/10.1039/C7TA03069J>.
- [56] Q. Touloumet, G. Postole, L. Silvester, L. Bois, A. Auroux, Hierarchical aluminium fumarate metal-organic framework – alumina host matrix: Design and application to CaCl<sub>2</sub> composites for thermochemical heat storage, *J Energy Storage* 50 (2022) 104702. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104702>.
- [57] Klinowski, Nuclear magnetic resonance studies of zeolites, *Progress in NMR Spectroscopy*, Vol. 16, 237–309, 1984.
- [58] D. H. Olson, The crystal structure of dehydrated NaX, *Zeolites* 15 (1995) 439–443. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(95\)00029-6](https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00029-6).
- [59] L.Zhu, K. Seff, Reinvestigation of the Crystal Structure of Dehydrated Sodium Zeolite X, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9512–9518. <https://doi.org/10.1021/jp991817l>.
- [60] M. Feuerstein, G. Engelhardt, P.L. McDaniel, J.E. MacDougall, T.R. Gaffney, Solid-state nuclear magnetic resonance investigation of cation siting in LiNaLSX zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 26 (1998) 27–35. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00211-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00211-X).
- [61] H. Lechert., 219, *ACS Advances in Chemistry Series No. 121*, Washington, D.C., 1974
- [62] C. Forano, R.C.T. Slade, E.K. Andersen, I.G.K. Andersen, E. Prince, Neutron diffraction determination of full structure of anhydrous LiX and LiY zeolite, *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 95–102. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90227-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90227-2).
- [63] M. Feuerstein, M. Hunger, G. Engelhardt, J.P. Amoureux, Characterisation of sodium cations in dehydrated zeolite NaX by <sup>23</sup>Na NMR spectroscopy, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 7 (1996) 95–103. [https://doi.org/10.1016/S0926-2040\(96\)01246-5](https://doi.org/10.1016/S0926-2040(96)01246-5).
- [64] D. Chen, X. Hu, L. Shi, Q. Cui, H. Wang, H. Yao, Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag, *Appl. Clay Sci.* 59–60 (2012) 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.017>.
- [65] S. Yang, A. Navrotsky, Energetics of formation and hydration of ion-exchanged zeolite Y, *Microporous Mesoporous Mater.* 37 (2000) 175–186. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00264-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00264-4).

- [66] H. U. Rammelberg, T. Osterland, B. Priehs, O. Opel, W. K.L. Ruck, Thermochemical heat storage materials – Performance of mixed salt hydrates, *Solar Energy* 136 (2016) 571–589, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2016.07.016>.
- [67] Dawoud B, Aristov YI. Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on selective water sorbents, silica gel and alumina under typical operating conditions of sorption heat pumps, *Int. J. Heat Mass Transf.* 46 (2003) 273-281. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(02\)00288-0](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(02)00288-0).
- [68] N. M. Ostrovskii, N. A. Chumakovab, N. M. Bukhavtsovaa, N. V. Vernikovskayab, Y. I. Aristov, Modeling of the Limiting Step of Water Sorption by Composite Sorbents of the “Calcium Chloride in Porous Matrix” Type, *Theor. Found. Chem. Eng.*41 (2007) 83-90. <https://doi-org./10.1134/S0040579507010095>.
- [69] Q. Touloumet, L. Silvester, L.Bois, G. Postole, A. Auroux, Water sorption and heat storage in CaCl<sub>2</sub> impregnated aluminium fumarate MOFs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 231 (2021) 111332. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111332>.
- [70] P.J. Masset, Thermogravimetric study of the dehydration reaction LiCl.H<sub>2</sub>O, *J. Thermal Anal. Calorim.* 96 (2009) 439-441. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9399-y>.
- [71] M. Fasano, L. Bergamasco, A. Lombardo, M. Zanini, E. Chiavazzo, P. Asinari, Water/ethanol and 13X zeolite pairs for long-term thermal storage at ambient pressure, *Front. Energy Res.* 7 (2019) 148. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00148>.
- [72] M. M. Dubinin. Adsorption in micropores, *J. Colloid Interface Sci.* 23, 487–499 (1967). [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(67\)90195-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(67)90195-6).
- [73] M. M. Dubinin, V.A. Astakhov, Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents: Communication 1. Carbone adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* 20 (1971) 3-7. (1971). <https://doi.org/10.1007/BF00849307>.
- [74] M.M. Dubinin, V.A. Astakhov in *Molecular Sieve Zeolites-II* eds. Flanigen, E M & Sand, L B. American Chemical Society 101 (1971) 69–85.

## Supplementary information

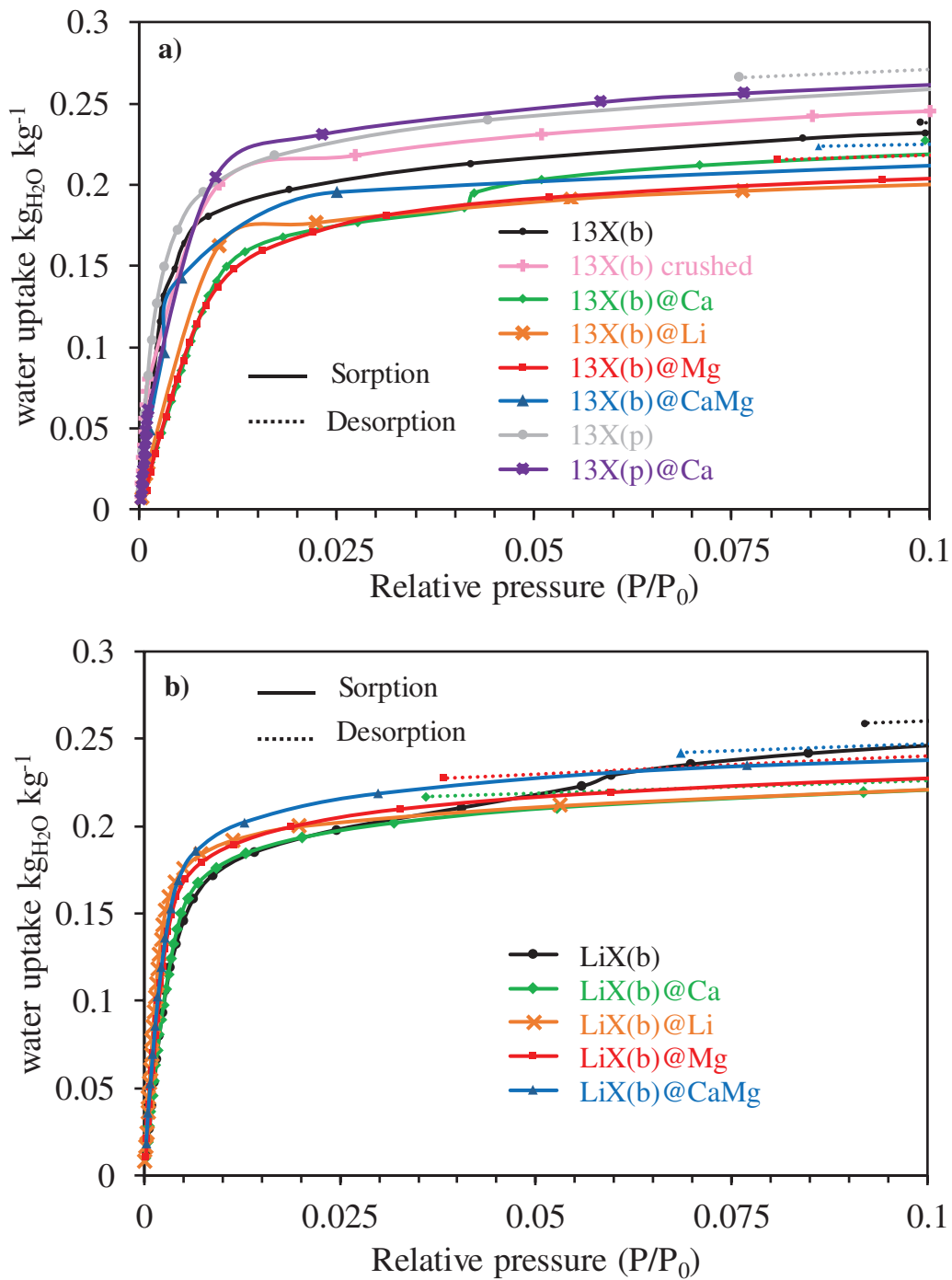


**Figure S1.** Pore size distribution of 13X based materials between 2-8 nm.

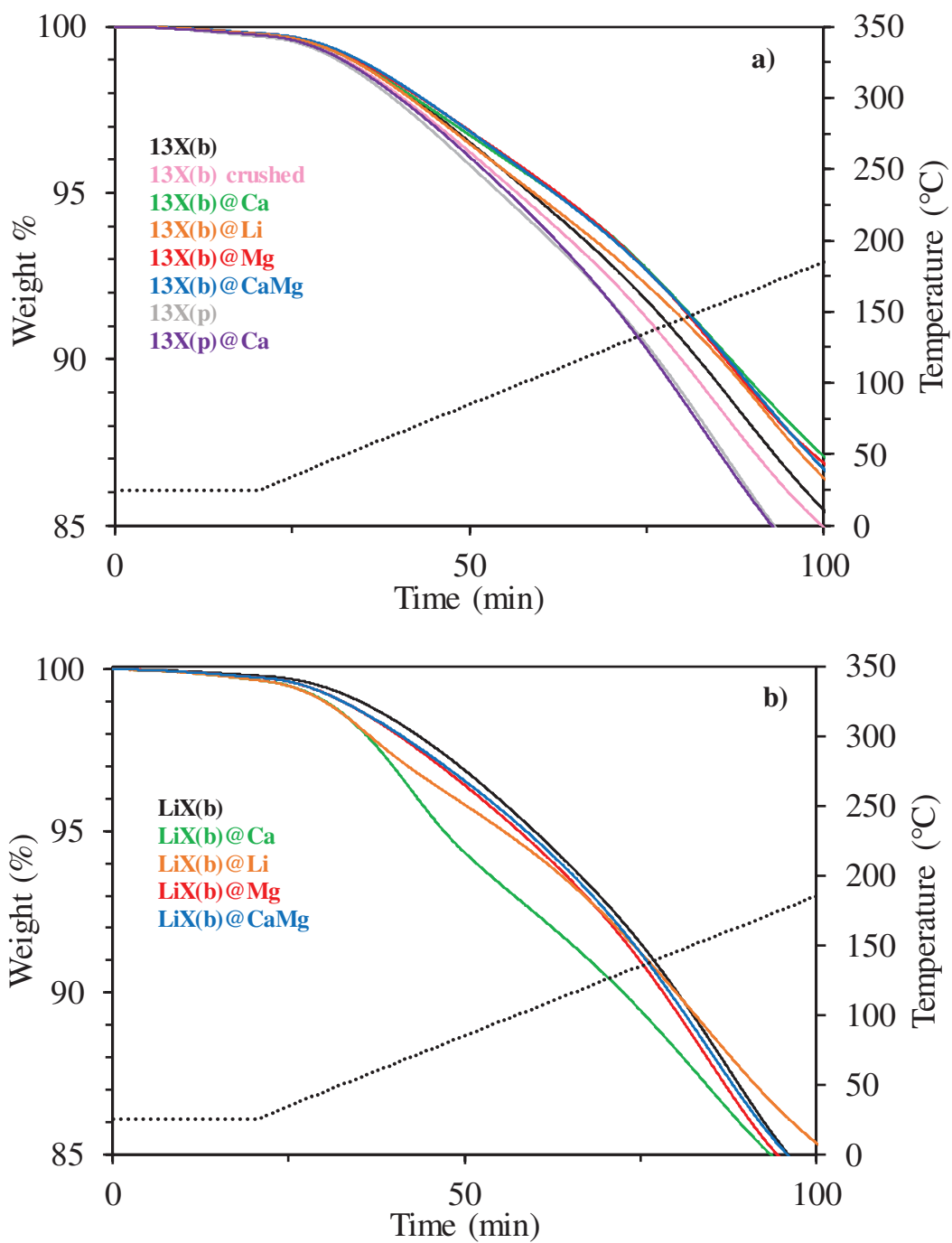


**Figure S2.** Pore size distribution of LiX(b) and corresponding composites between 2-8 nm.

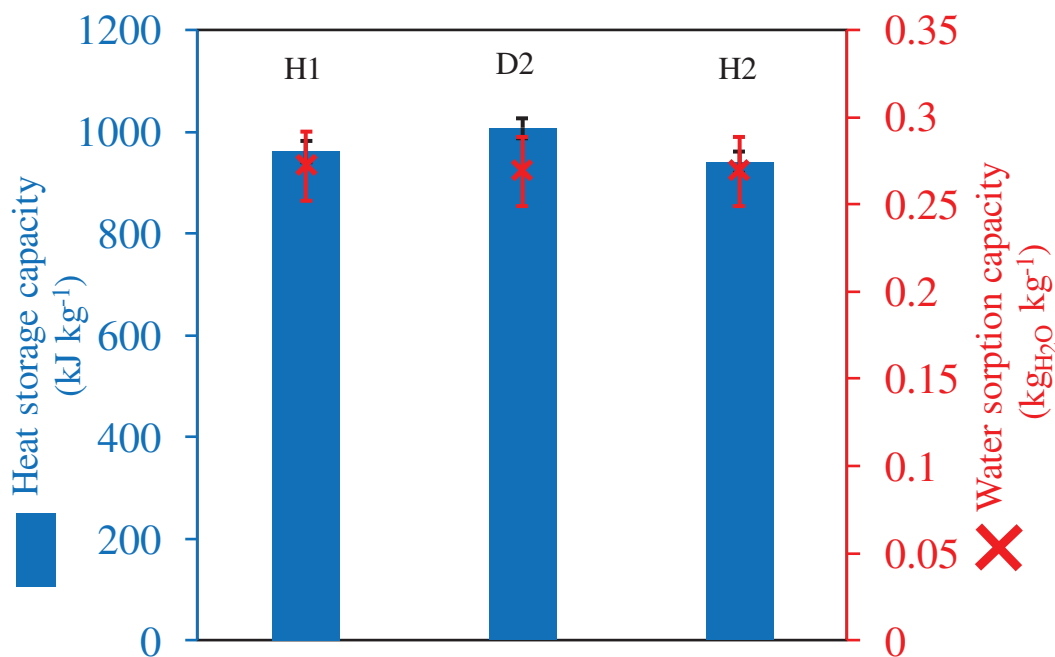




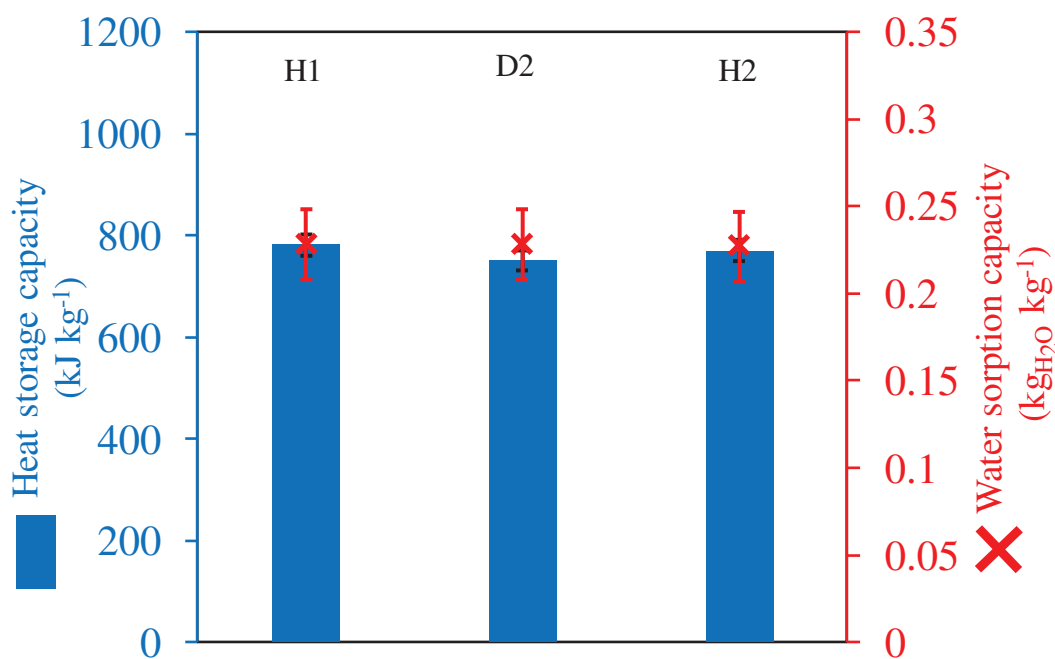
**Figure S3.** Water vapor sorption/desorption isotherms at 25 °C of 13X (a) and LiX (b) and corresponding composites.



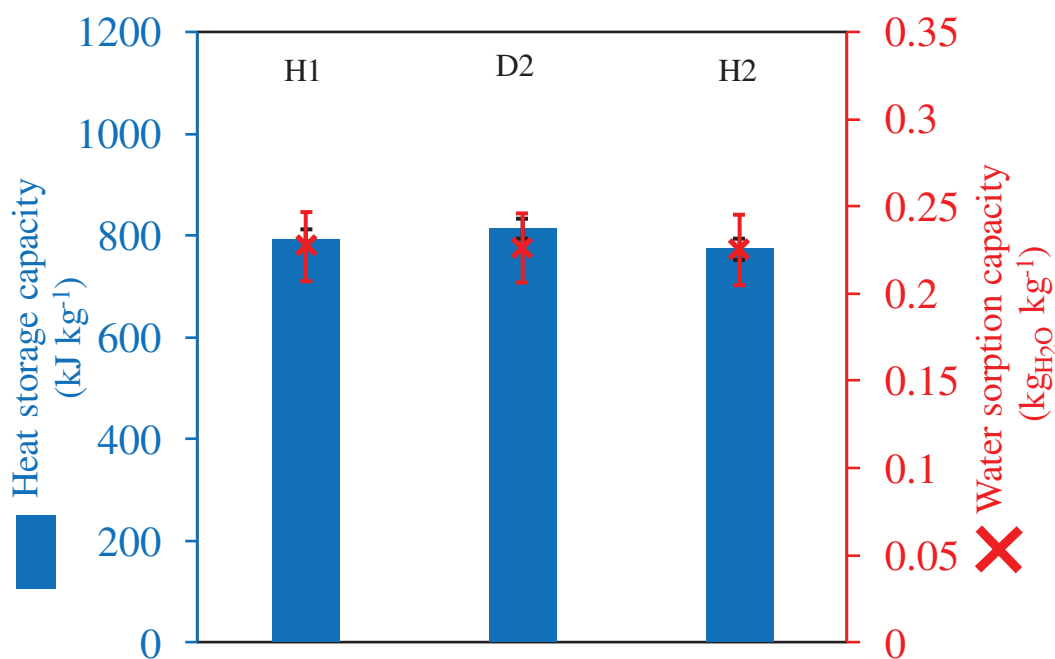
**Figure S4.** Weight evolution during first 100 min of the second dehydration of 13X (a) and LiX (b) and corresponding composites



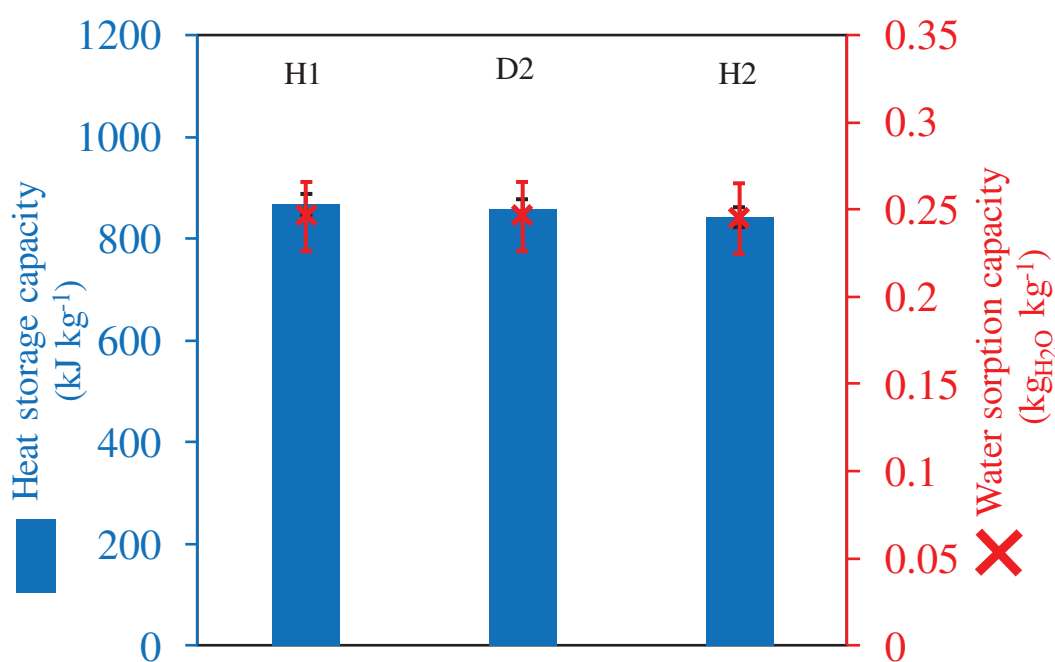
**Figure S5.** Heat and water storage capacities of 13X(b) during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).



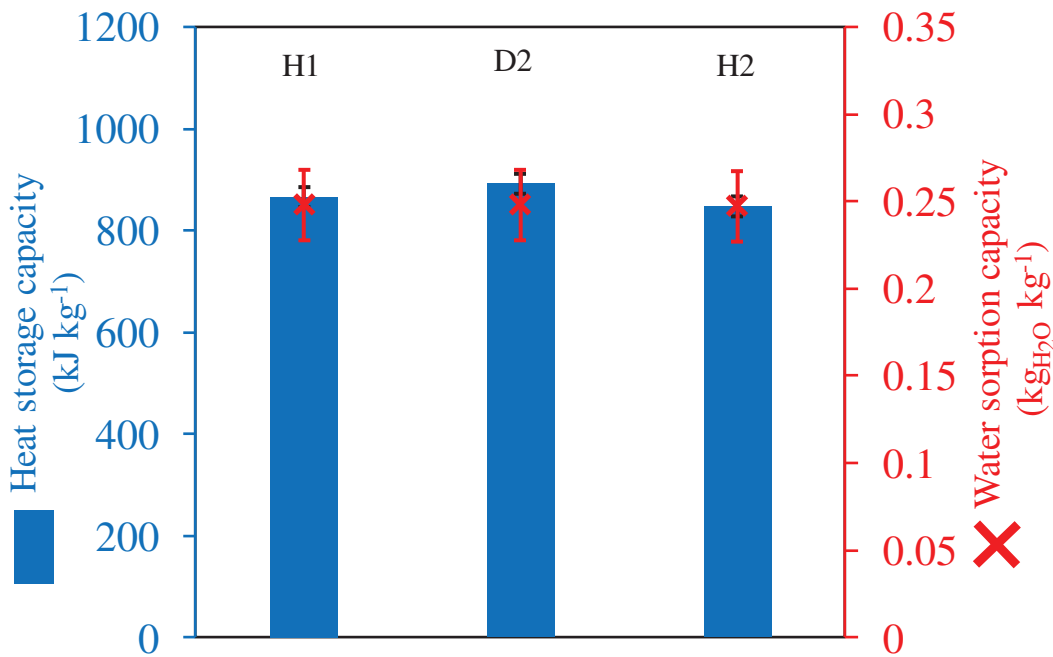
**Figure S6.** Heat and water storage capacities of 13X(b)@Ca during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).



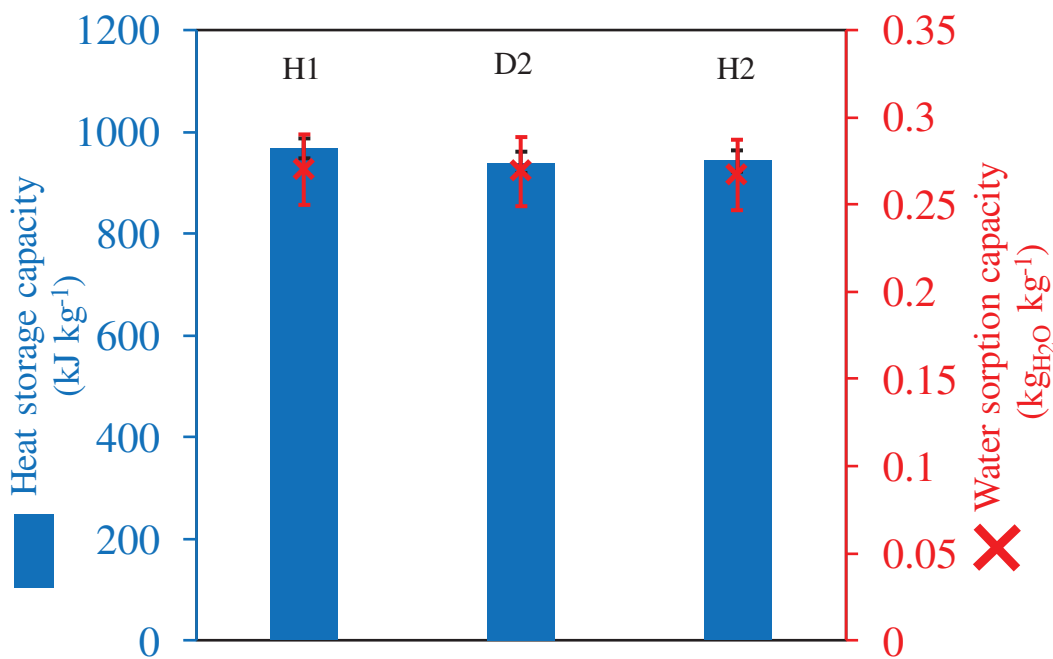
**Figure S7.** Heat and water storage capacities of 13X(b)@Mg during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).



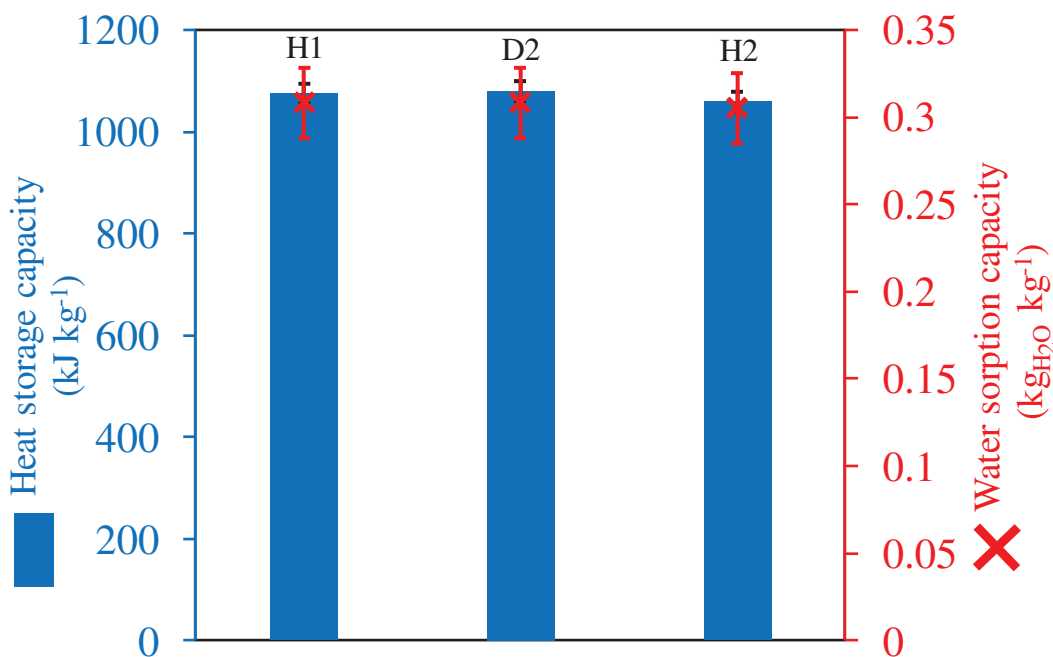
**Figure S8.** Heat and water storage capacities of 13X(b)@Li during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).



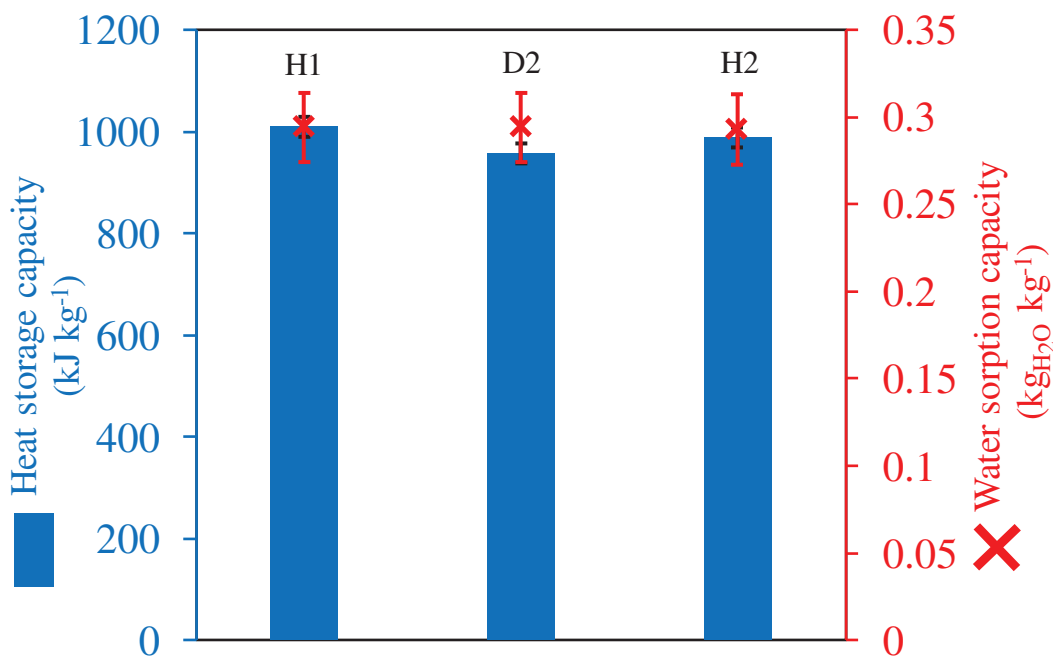
**Figure S9.** Heat and water storage capacities of 13X(b)@CaMg during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).



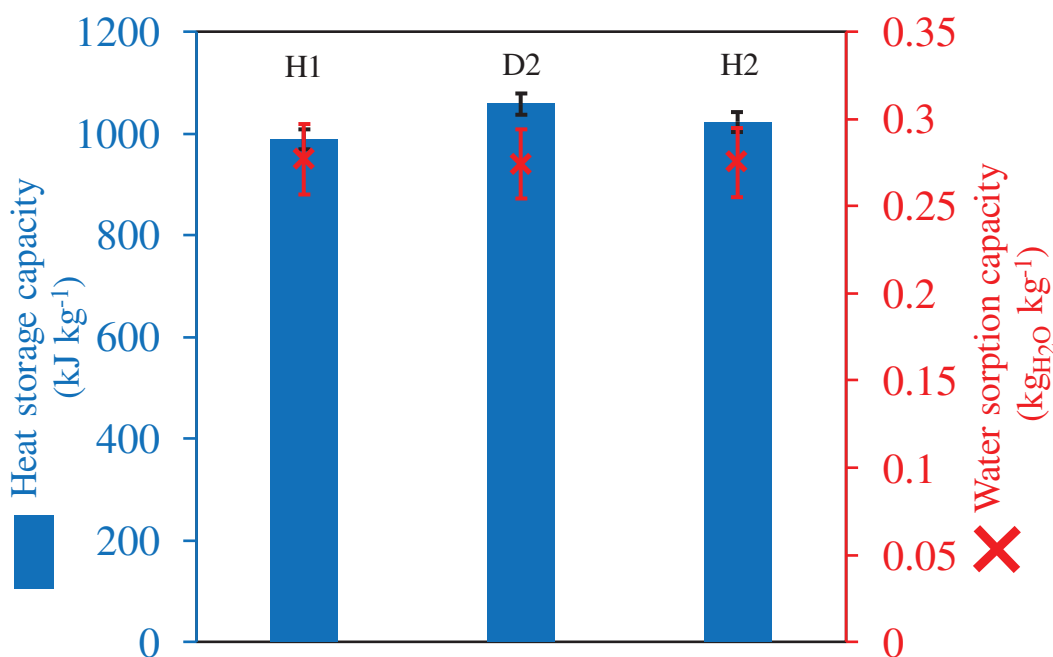
**Figure S10.** Heat and water storage capacities of 13X(b) crushed during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).



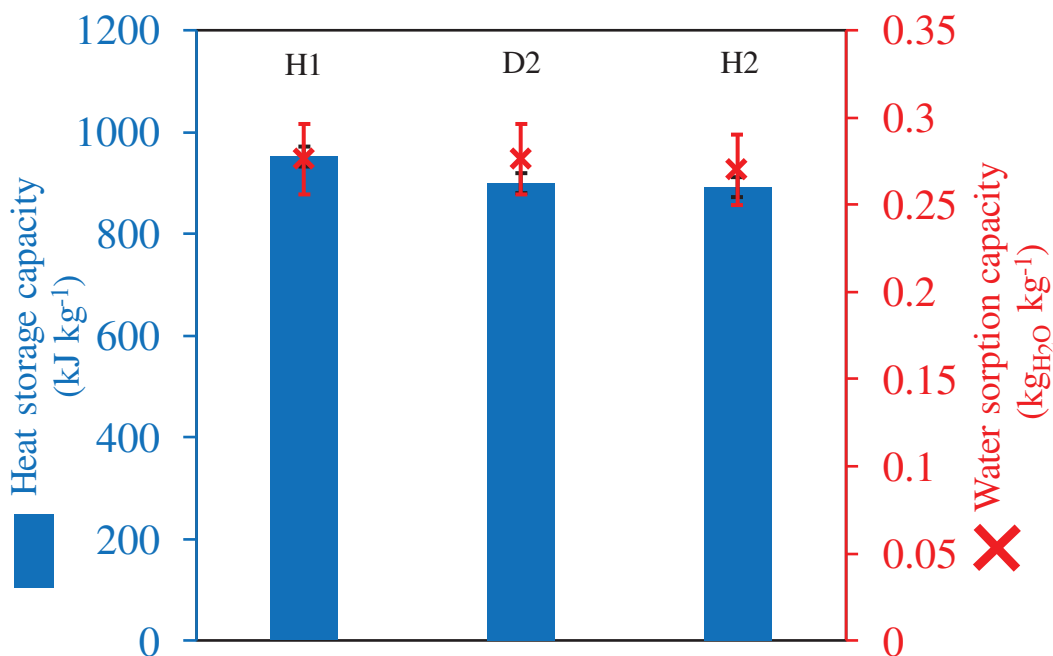
**Figure S11.** Heat and water storage capacities of 13X(p) during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).



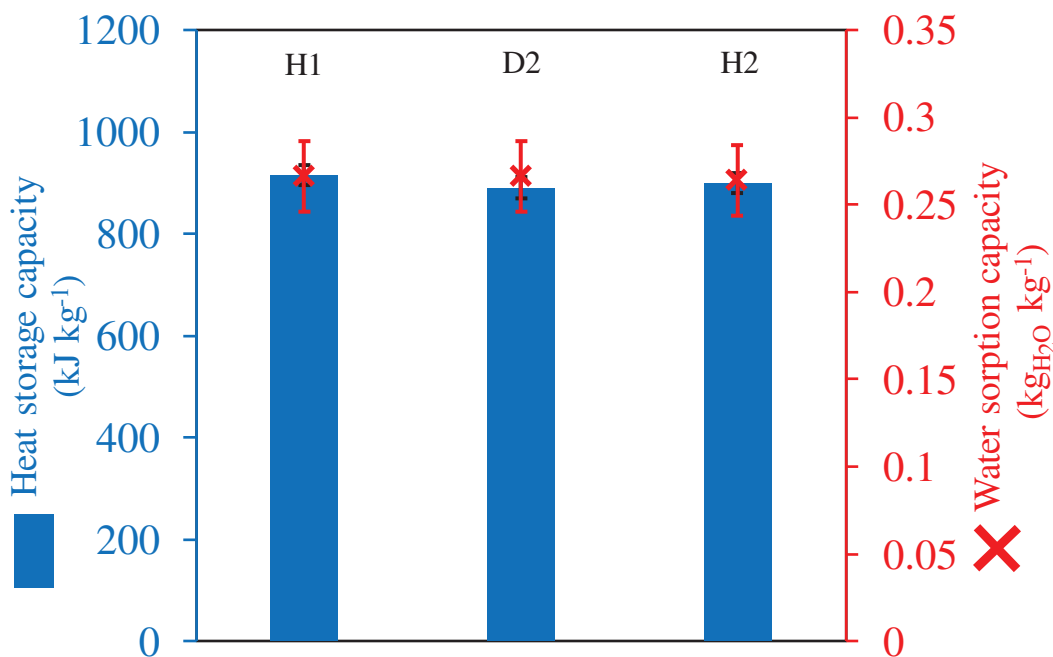
**Figure S12.** Heat and water storage capacities of 13X(p)@Ca during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).



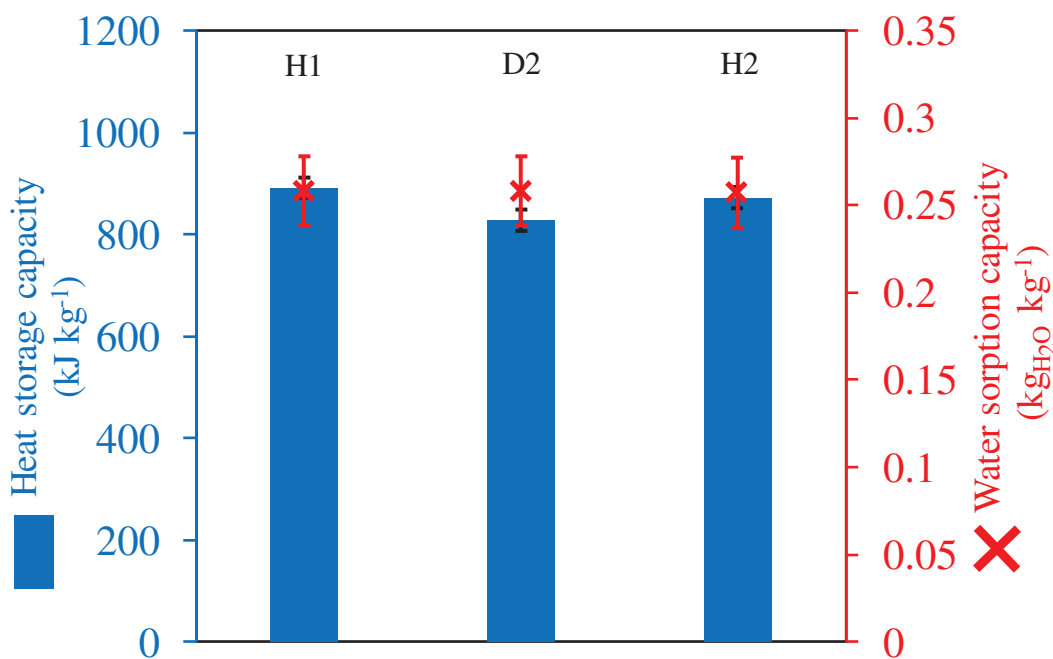
**Figure S13.** Heat and water storage capacities of LiX(b) during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).



**Figure S14.** Heat and water storage capacities of LiX(b)@Ca during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).

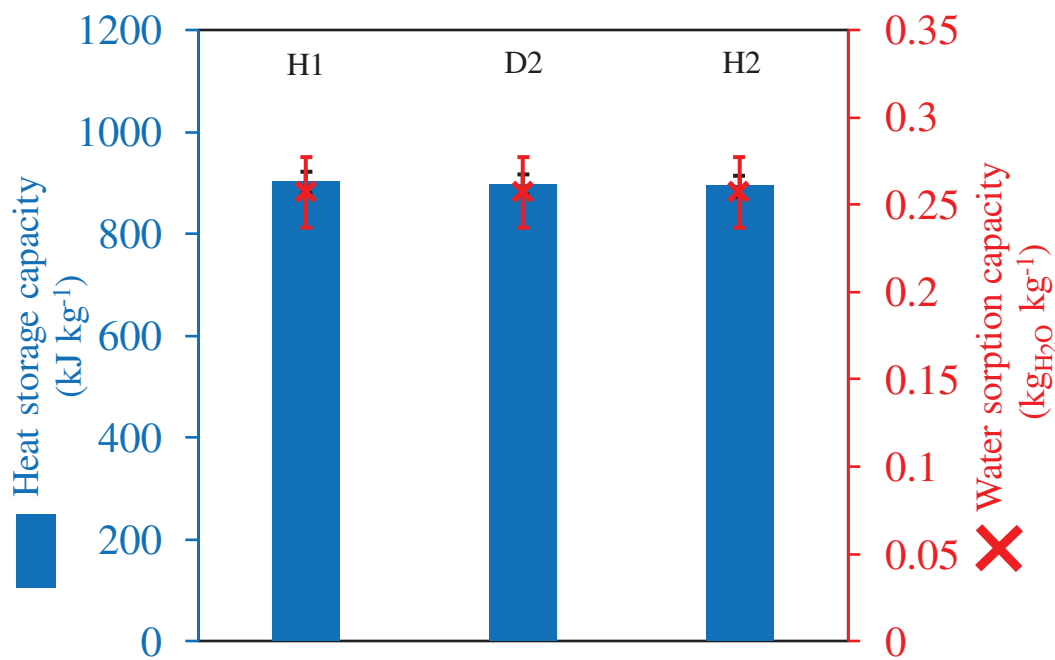


**Figure S15.** Heat and water storage capacities of LiX(b)@Mg during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).



**Figure S16.** Heat and water storage capacities of LiX(b)@Li during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).





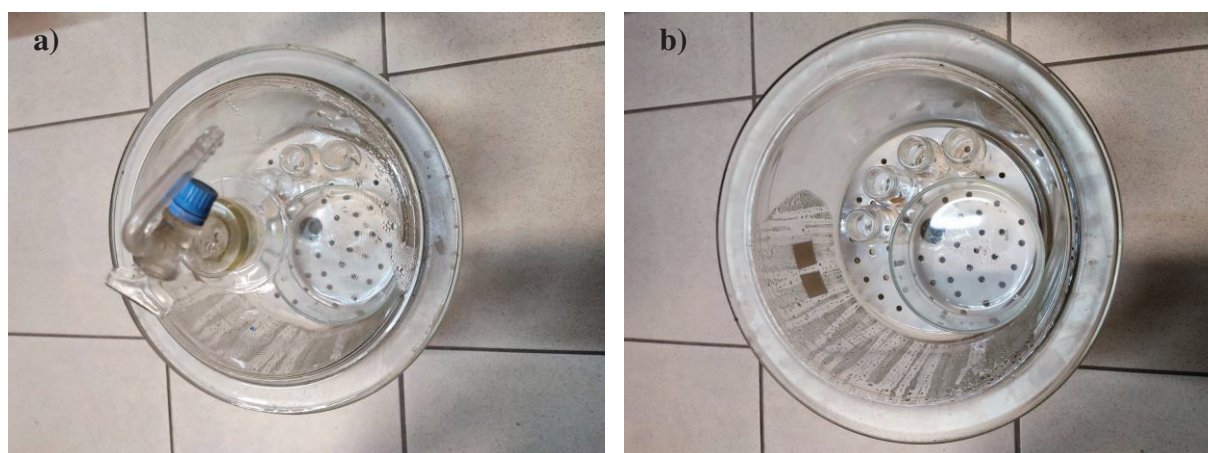
**Figure S17.** Heat and water storage capacities of LiX(b)@CaMg during first hydration (H1), second dehydration (D2) and second hydration (H2).

**Table S1.** Comparison of storage performances between studied composites-based zeolites and other composites in literature.

Host matrix	Salt content (wt.%) <sup>a</sup>	Hydration temperature (°C)	RH during hydration (%)	Dehydration temperature (°C)	Water sorption capacity (kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Heat storage capacity (kJ kg <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Ref.
<b>Host matrices</b>							
13X(b)	-	25	30	300	0.28	1007	This work
13X(p)	-	25	30	300	0.28	1080	This work
LiX(b)	-	25	30	300	0.28	1058	This work
13X	-	20	55	150	-	928	[1]
NaY	-	20	55	150	-	978	[1]
SBA-15	-	20	30	150	0.04	-	[2]
MCM-41	-	20	30	150	0.04	-	[2]
AlPO-5	-	r.t.	30	400	0.237	703	[3]
AlPO-18	-	r.t.	30	400	0.283	1192	[3]
<b>Composites</b>							
13X(b)	4.8 wt% CaCl <sub>2</sub>	25	30	300	0.29	<b>0.21</b>	This work
13X(b)	4.8 wt% MgSO <sub>4</sub>	25	30	300	0.26	<b>0.17</b>	This work
13X(b)	5.1 wt% of LiCl	25	30	300	0.28	<b>0.19</b>	This work
13X(b)	2.6 wt% CaCl <sub>2</sub> + 2.5 wt% MgSO <sub>4</sub>	25	30	300	0.28	<b>0.20</b>	This work
13X(p)	4.6 wt% CaCl <sub>2</sub>	25	30	300	0.29	972	This work
LiX(b)	5.2 wt% CaCl <sub>2</sub>	25	30	300	0.28	900	This work
LiX(b)	5.4 wt% MgSO <sub>4</sub>	25	30	300	0.28	890	This work
LiX(b)	4.7 wt% of LiCl	25	30	300	0.26	892	This work
LiX(b)	2.7 wt% CaCl <sub>2</sub> + 2.5 wt% MgSO <sub>4</sub>	25	30	300	0.26	897	This work
SBA-15	7 wt% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	30	150	0.17	612	[2]
MCM-41	7 wt% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	30	150	0.09	334	[2]
13X	15 wt% MgSO <sub>4</sub>	30	60	300	0.205	636	[4]
13X	10.8 wt% MgSO <sub>4</sub>	25	80	150	-	632	[5]
Silica gel	13.8 wt% CaCl <sub>2</sub>	20	30	300	0.23	746	[6]
Alumina	14.4 wt% CaCl <sub>2</sub>	20	30	300	0.17	576	[6]
Mesoporous ordered silica	4 wt% CaCl <sub>2</sub>	40	16.6	120	0.10	292	[7]

Mesoporous ordered silica	4 wt% CaCl <sub>2</sub>	40	16.6	120	0.14	428	[7]
MIL-100(Fe)	46 wt% CaCl <sub>2</sub>	30	86	80	0.47	1206	[8]
MIL-101(Cr)	62 wt% CaCl <sub>2</sub>	30	86	80	0.58	1728	[8]
SBA-15	62 wt% CaCl <sub>2</sub>	25	30	150	-	1698	[9]

<sup>a</sup> Determined by ICP-OES ( $\pm 2\%$ ). <sup>b</sup> Water sorption capacity determined with Eq. (2) on dehydrated sample at 300 °C ( $\pm 0.02$ ).  
<sup>c</sup> Dehydration heat determined by 2<sup>nd</sup> dehydration heat flow integration ( $\pm 20$  kJ kg<sup>-1</sup>).

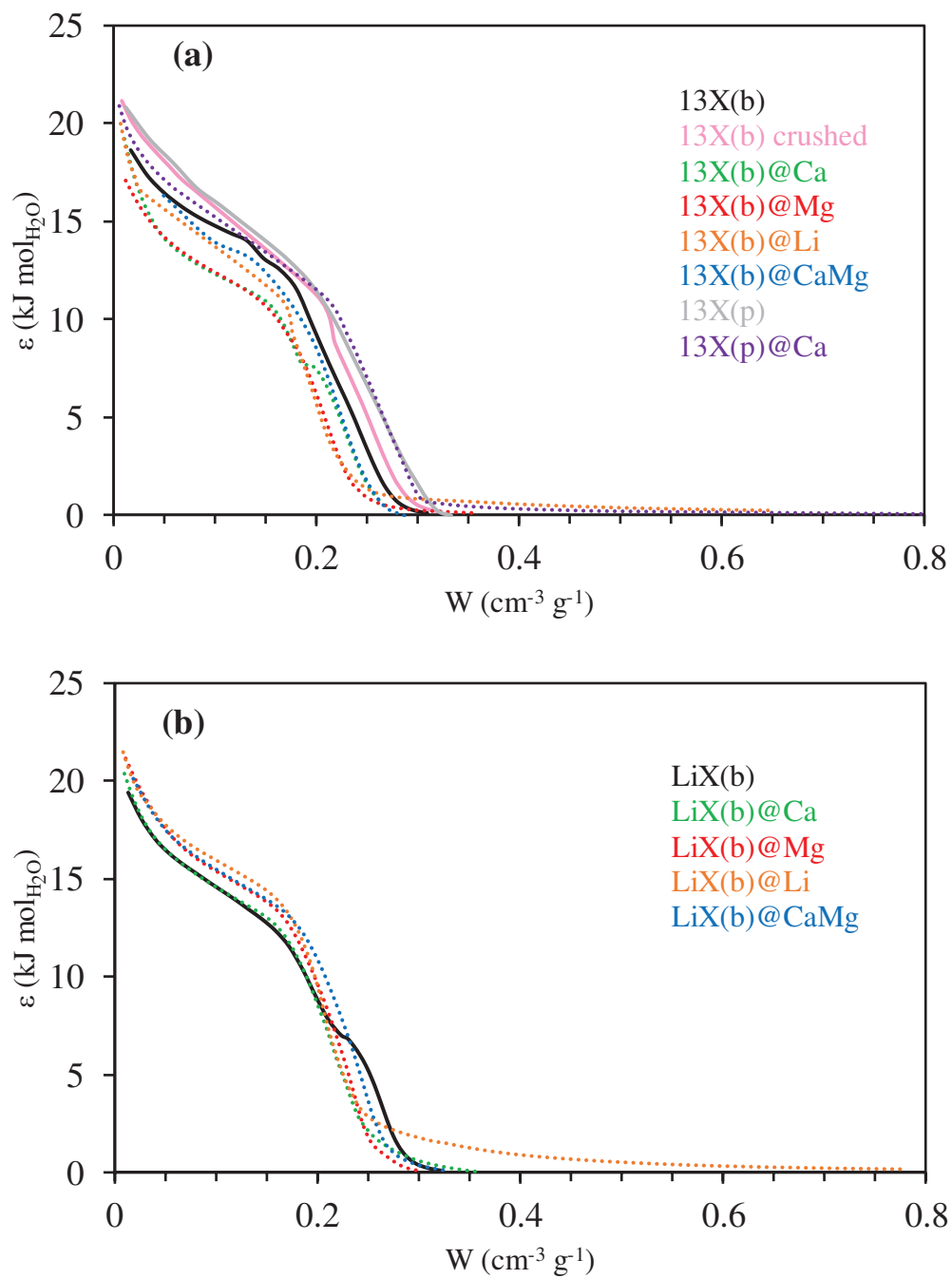


**Figure S18.** Photography of the water saturated environment with studied materials closed (a) and open (b).

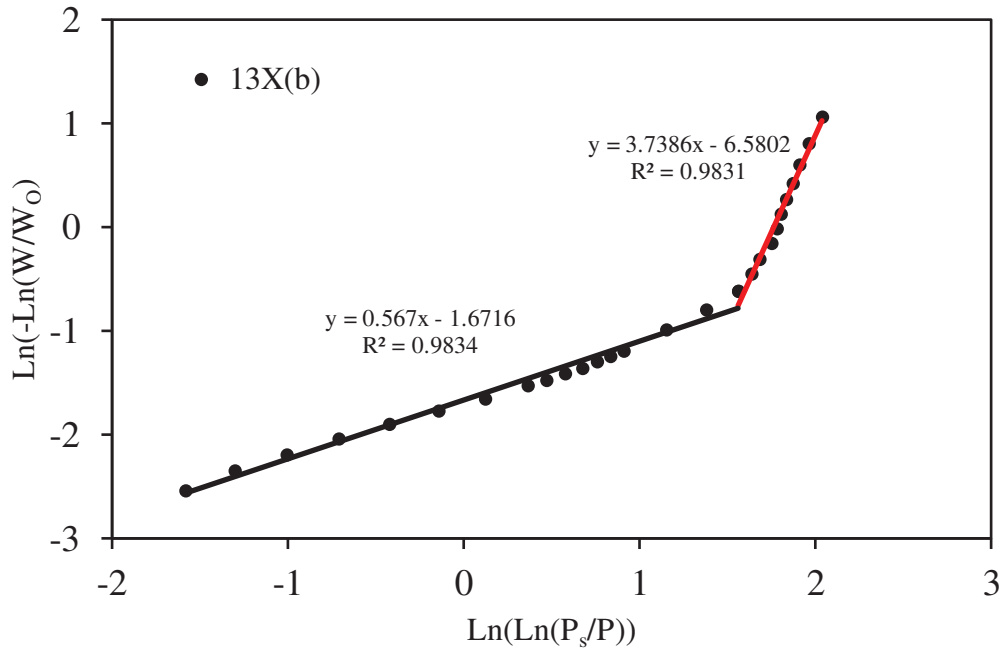
**Table S2.** Textural characterization of materials after 800 h in closed environment (100 %RH)

Name	BET surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Total pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Micropores volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
13X(b)-ws	724	0.35	0.27
13X(b)@Ca-ws	558	0.28	0.20
LiX(b)-ws	742	0.41	0.28
LiX(b)@Ca-ws	559	0.35	0.21

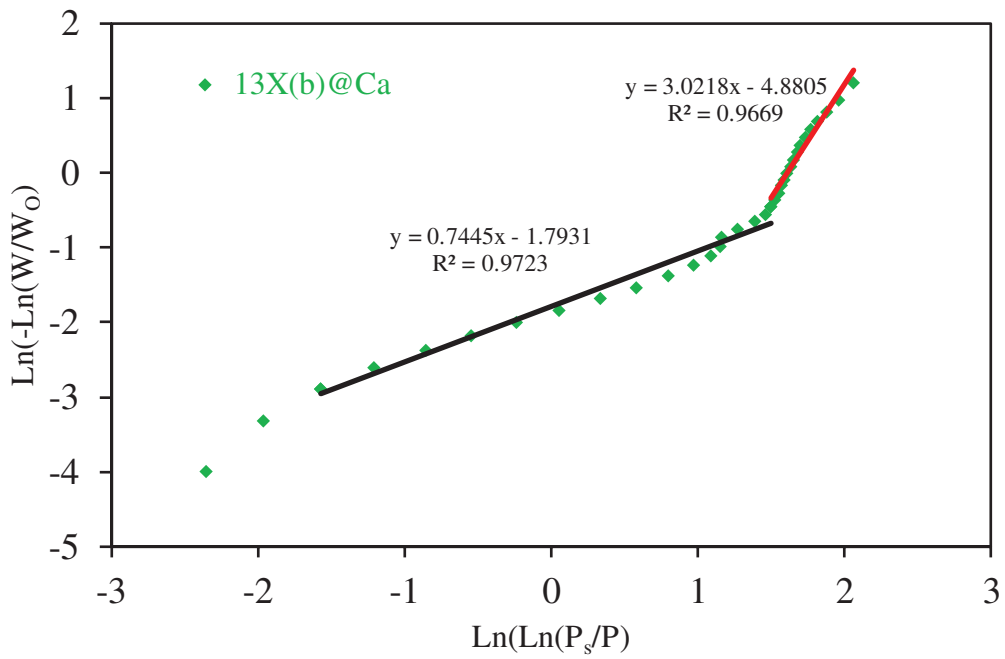
<sup>a</sup> Determined for P/P<sub>0</sub> = 0.99. <sup>c</sup> Determined using the t-plot N<sub>2</sub>.



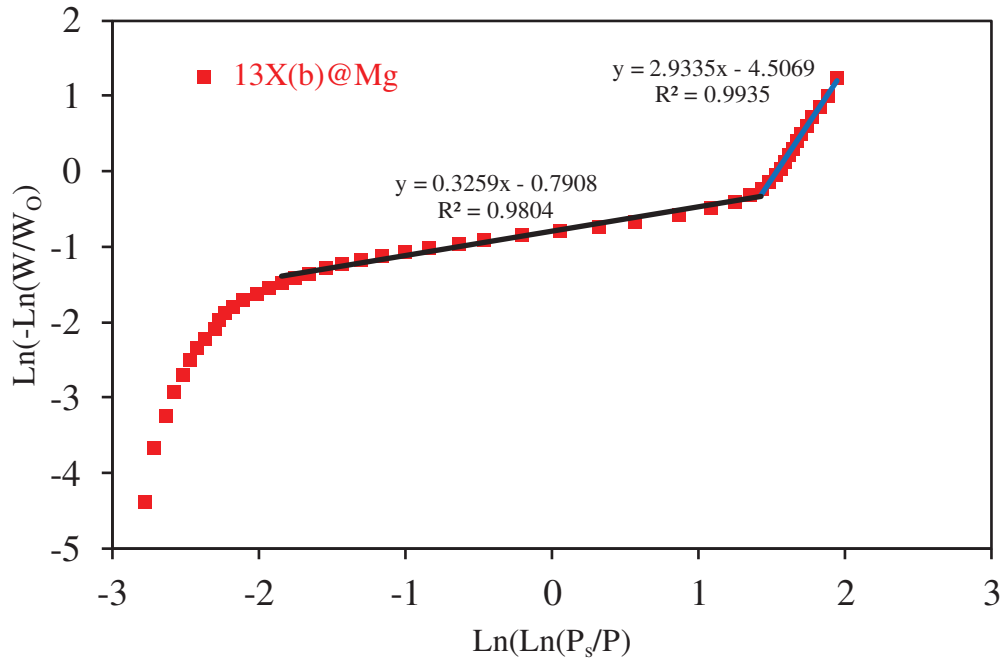
**Figure S19.** Evolution of the adsorption potential of water molecules in function of the water uptake of 13X (a), LiX(b) (b) and corresponding composites.



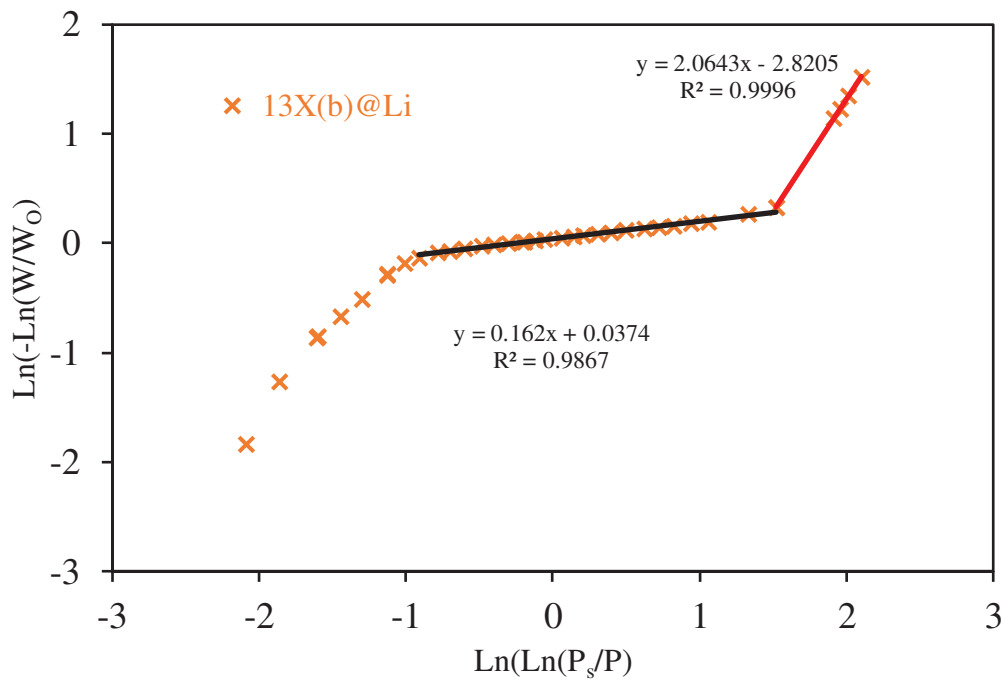
**Figure S20.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of 13X(b).



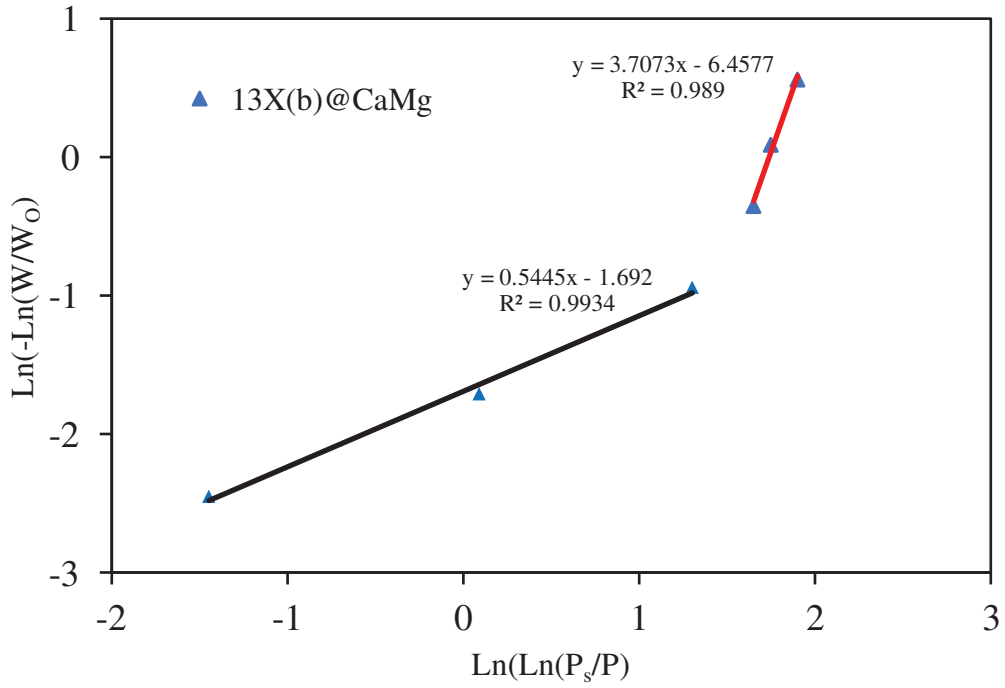
**Figure S21.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of 13X(b)@Ca.



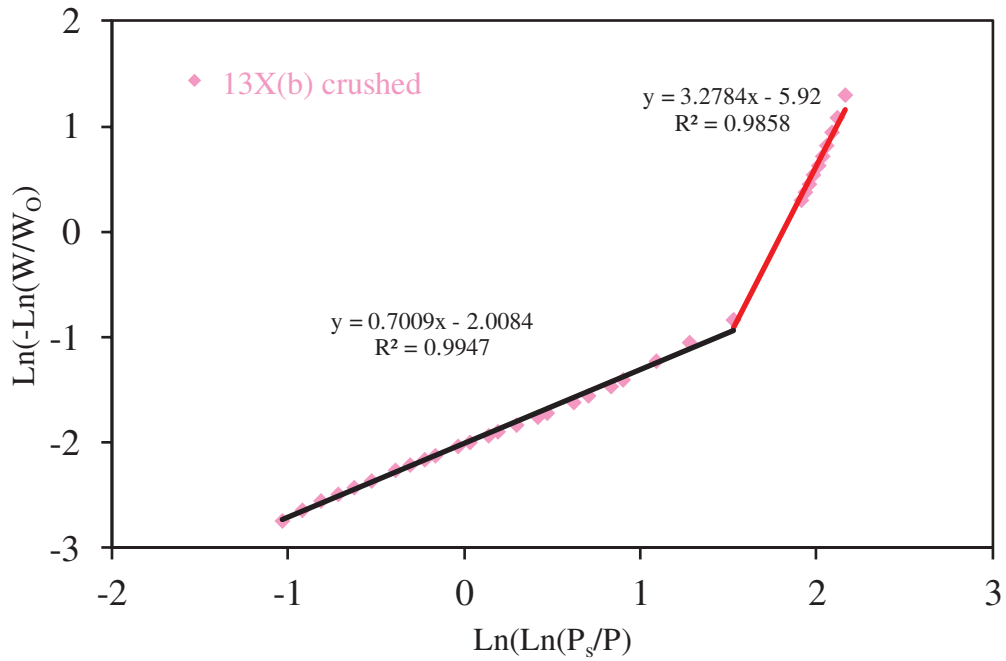
**Figure S22.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of 13X(b)@Mg.



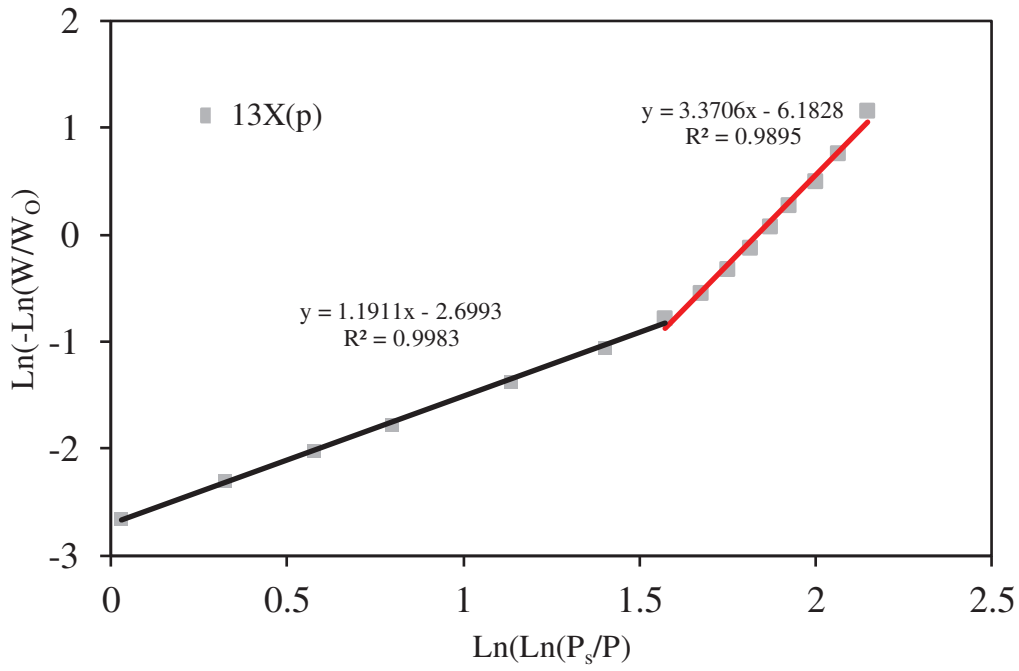
**Figure S23.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of 13X(b)@Li.



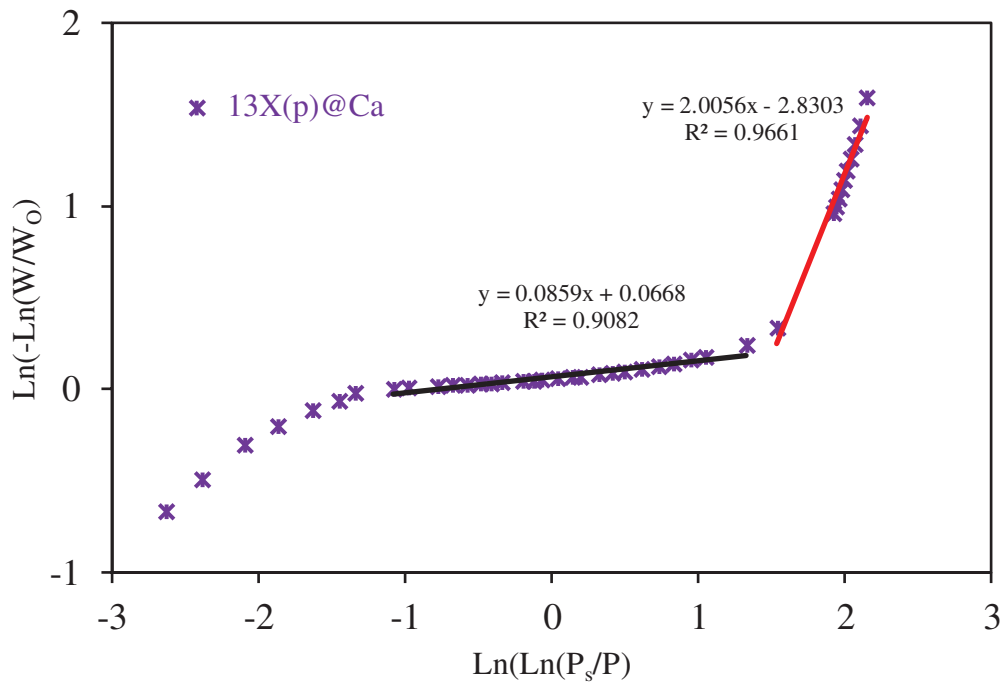
**Figure S24.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of 13X(b)@CaMg.



**Figure S25.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of 13X(b) crushed.

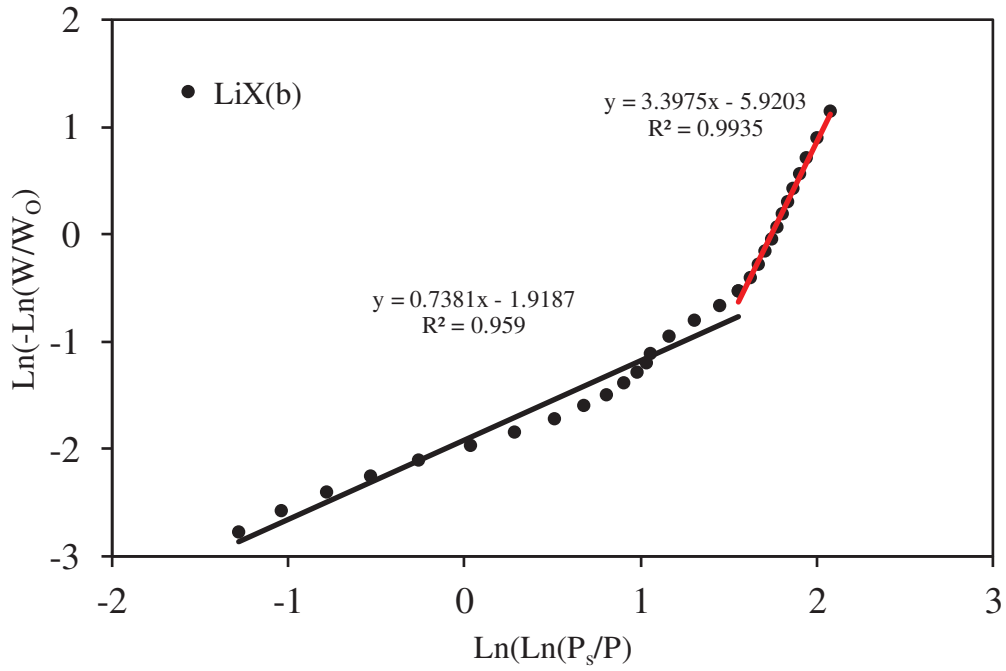


**Figure S26.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of 13X(p).

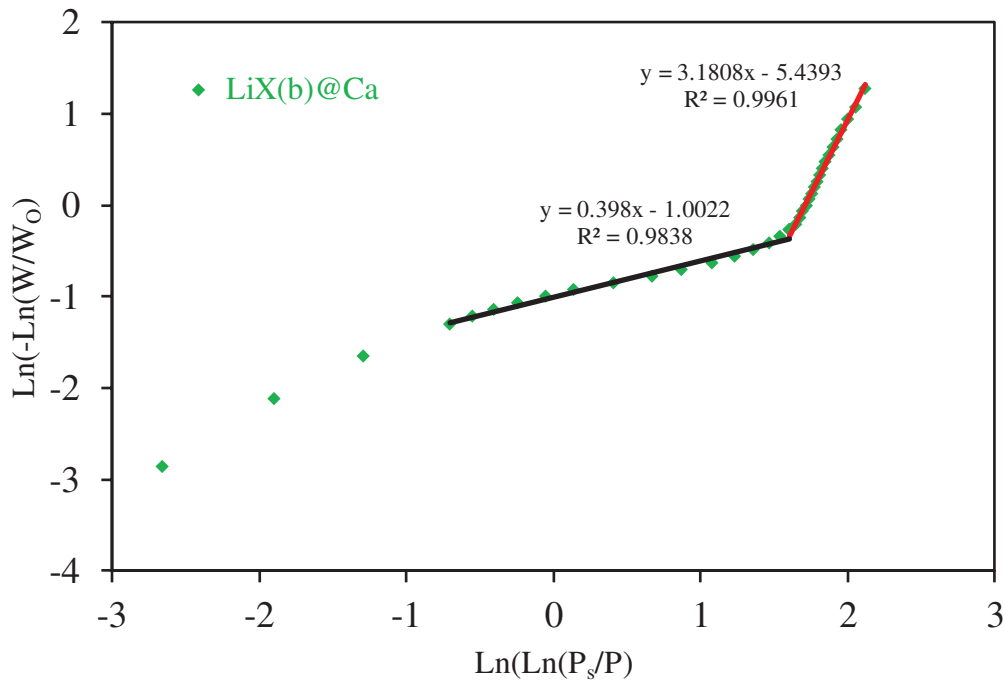


**Figure S27.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of 13X(p)@Ca.

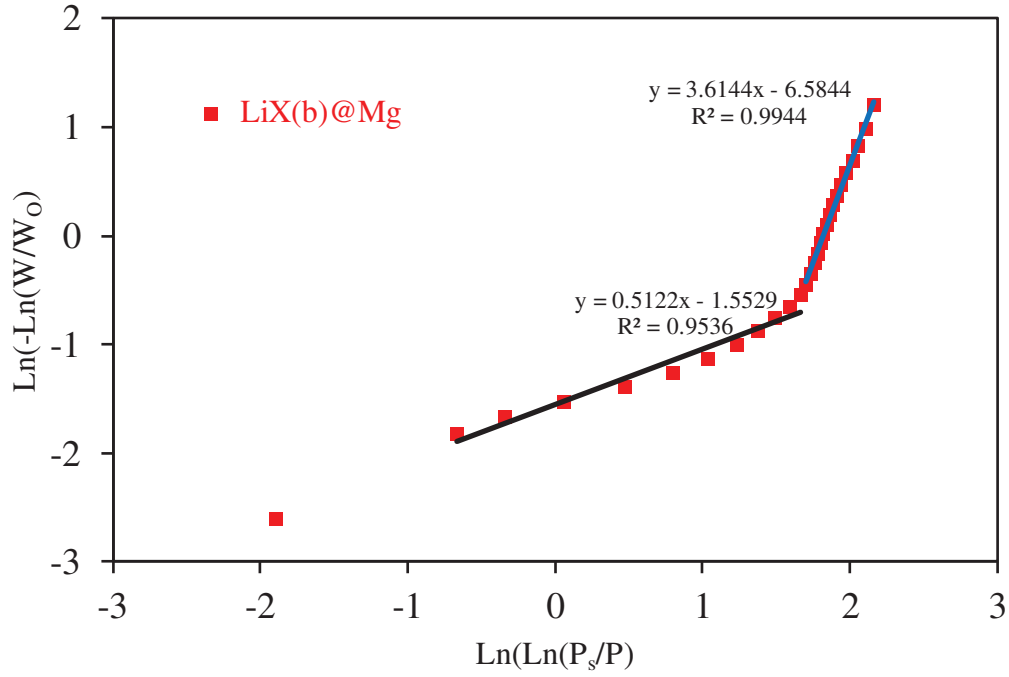




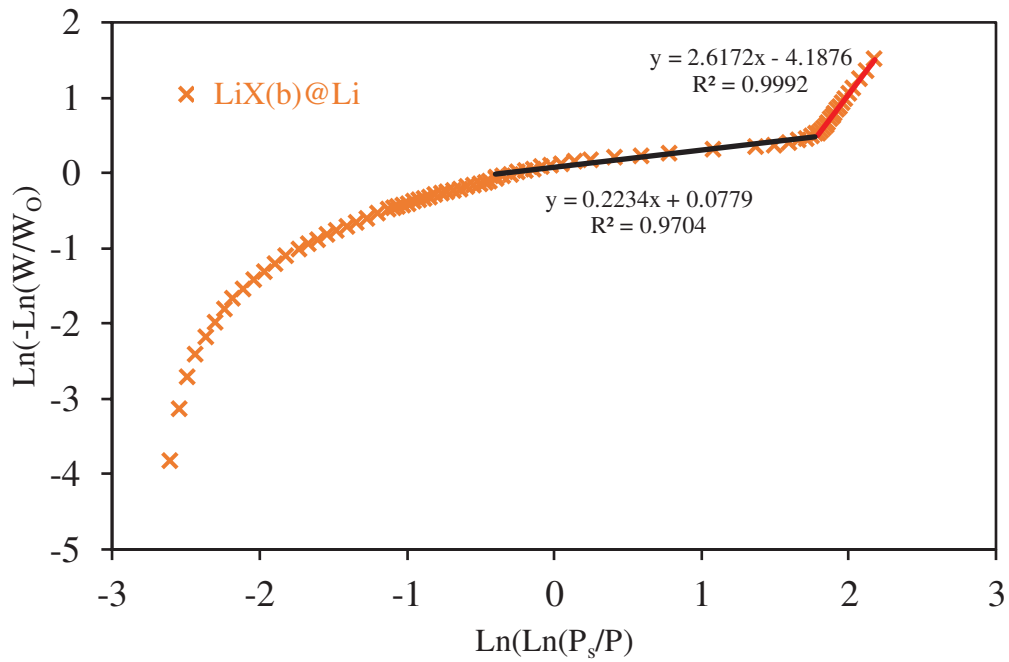
**Figure S28.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of LiX(b).



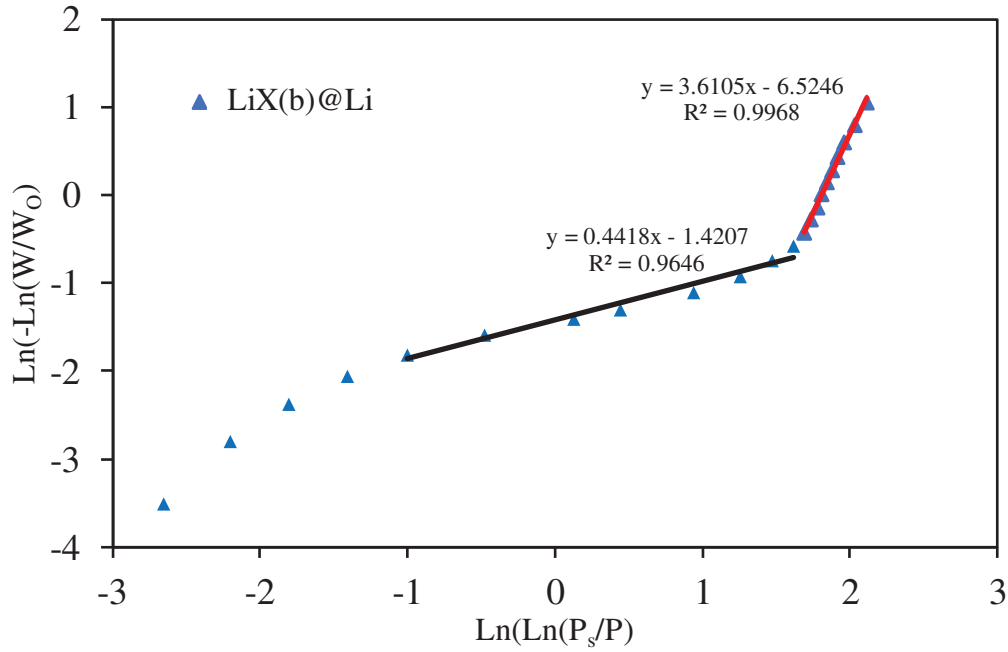
**Figure S29.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of LiX(b)@Ca.



**Figure S30.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of LiX(b)@Mg.



**Figure S31.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of LiX(b)@Li.



**Figure S32.** Linear transform of the Dubinin-Astakhov model of LiX(b)@CaMg.

**Dubinin and Asktafkhov model equations:**

This model is described by Eq. (S1):

$$W' = W_0 \exp\left(\frac{-\varepsilon}{E}\right)^n \text{ where } E = \frac{\beta}{\sqrt{K}} \wedge \varepsilon = RT \ln\left(\frac{P_s}{P}\right) \quad (\text{S1})$$

This equation can be transformed to a linear one by taking logarithms:

$$\ln(W') = \ln(W_0) - \left(\frac{RT}{E} \ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right)^n$$

$$\ln\left(-\ln\left(\frac{W'}{W_0}\right)\right) = n \ln\left(\frac{RT}{E}\right) + n \ln\left(\ln\left(\frac{P_s}{P}\right)\right)$$

In these equations,  $K$  represents the pore distribution constant,  $\beta$  the affinity coefficient of the sorptive,  $P_s$  the saturation pressure,  $P$  the partial pressure of water vapor,  $W'$  the amount of water sorbed, and  $W_e$  the maximal sorbed amount. The order of distribution  $n$  reflects the heterogeneity of the solid:  $n$  increases with the degree of homogeneity of the solid structure

**Table S3.** Parameters of the Dubinin-Astakhov adsorption model.

sample	$\theta^a$	$n^b$	$R^2$
13X(b)	$\theta < 0.64$	3.75	0.9831
	$\theta > 0.64$	0.57	0.9834
13X(b)@Ca	$\theta < 0.63$	3.02	0.9669
	$\theta > 0.63$	0.74	0.9723
13X(b)@Mg	$\theta < 0.49$	2.93	0.9935
	$\theta > 0.49$	0.33	0.9804
13X(b)@Li	$\theta < 0.27$	2.06	0.9996
	$\theta > 0.27$	0.16	0.9867
13X(b)@CaMg	$\theta < 0.66$	3.71	0.9890
	$\theta > 0.66$	0.54	0.9934
13X(b) crushed	$\theta < 0.68$	3.28	0.9858
	$\theta > 0.68$	0.70	0.9947
13X(p)	$\theta < 0.64$	3.37	0.9895
	$\theta > 0.64$	1.19	0.9983
13X(p)@Ca	$\theta < 0.30$	2.00	0.9661
	$\theta > 0.30$	0.08	0.9082
LiX(b)	$\theta < 0.64$	3.40	0.9935
	$\theta > 0.64$	0.74	0.9590
LiX(b)@Ca	$\theta < 0.50$	3.18	0.9961
	$\theta > 0.50$	0.40	0.9838
LiX(b)@Mg	$\theta < 0.62$	3.61	0.9944
	$\theta > 0.62$	0.51	0.9536
LiX(b)@Li	$\theta < 0.18$	2.62	0.9992
	$\theta > 0.18$	0.22	0.9704
LiX(b)@CaMg	$\theta < 0.61$	3.61	0.9968
	$\theta > 0.61$	0.44	0.9646

<sup>a</sup> Filling factor determined at the intersection of the two regression lines.

<sup>b</sup> The parameter  $n$  corresponds to the slope of the regression lines.

## References

- [1] G. Whiting, D. Grondin, S. Benici, A. Auroux, Heats of water sorption studies on zeolite-  $MgSO_4$  composites as potential thermochemical heat storage materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 12 112-119 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.01.020>.
- [2] A. Jabbari-Hichri, S. Bennici, A. Auroux, Effect of aluminium sulfate addition on the thermal storage performance of mesoporous SBA-15 and MCM-41 materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 149 231-241 (2016). <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.01.033>.
- [3] J. Jänchen, D. Ackermann, E. Weiler, H. Stach, W. Brösicke, Calorimetric investigation on zeolites,  $AlPO_4$ 's and  $CaCl_2$  impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat, *Thermochim. Acta* 434 37-41. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.01.009>.
- [4] S.X. Xu, Lemington, R.Z. Wang, L.M. Wang, J. Zhu, A zeolite 13X/magnesium sulfate–water sorption thermal energy storage device for domestic heating, *Energy Conver. Manag.* 171 98-109 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.077>.
- [5] Q. Wang, Y. Xie, B. Ding, G. Yu, F. Ye, C. Xu, structure and hydration state characterizations of  $MgSO_4$ -zeolite 13x composite materials for long-term thermochemical heat storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 200 110047 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110047>.
- [6] A. Jabbari-Hichri, S. Bennici, A. Auroux, Enhancing the heat storage density of silica–alumina by addition of hygroscopic salts ( $CaCl_2$ ,  $Ba(OH)_2$ , and  $LiNO_3$ ), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 140 351–360 140 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.032>.
- [7] A. Ristic, N. Zabukovec Logar, New composite water sorbents  $CaCl_2$ -PHTS for low-temperature sorption heat storage: determination of structural properties, 9 27 (2019). <https://doi.org/10.3390/nano9010027>.

- [8] A. Permyakova, S. Wang, E. Courbon, F. Nouar, N. Heymans, P. D'ans, N. Barrier, P. Billefont, G. De Weireld, N. Steunou, M. Frère, C. Serre, Design of salt-metal organic framework composites for seasonal heat storage applications. *J. Mater. Chem. A* 5 12889 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7ta03069j>.
- [9] L. Silvester, Q. Touloumet, A. Kamaruddin, F. Chassagneux, G. Postole, A. Auroux, L. Bois, Influence of silica functionalization on water sorption and thermochemical heat storage of mesoporous SBA-15/CaCl<sub>2</sub> composites, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 5944-5956 (2021). <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c00786>.

## Conclusion

Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les capacités de stockage en eau et en chaleur, la stabilité ainsi que le procédé d'hydratation des zéolithes seules ont été étudiés dans un premier temps. Les zéolithes présentent de grandes capacités de stockage :  $0.28 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  et  $1007 \text{ kJ kg}^{-1}$  pour 13X(b),  $0.31 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  et  $1080 \text{ kJ kg}^{-1}$  pour 13X (p) et  $0.28 \text{ kgH}_2\text{O kg}^{-1}$  et  $1058 \text{ kJ kg}^{-1}$  pour LiX(b). Une excellente stabilité des capacités de stockage au cyclage a également été obtenue. La présence de deux types d'interactions entre la zéolithe et l'eau (forces d'attraction et de dispersion) a pu être mise en évidence.

L'effet du liant ainsi que de la mise en forme sur les propriétés de stockage a été analysé. Nous avons mis en évidence une réduction des capacités de stockage de l'échantillon 13X(b) ainsi que de la cinétique d'hydratation par rapport à la zéolithe 13X(p) dûe à la présence du liant inerte (environ 20 %massique).

Nous avons montré dans ce travail que le choix du sel hygroscopique ainsi que la mise en forme de la matrice hôte influence les caractéristiques du composite ainsi que ses propriétés de stockage.

Bien que l'incorporation de chaque sel dans les zéolithes sous forme de billes influence les caractéristiques et les propriétés des composites, nous avons mis en évidence une influence accrue pour le dépôt de LiCl. De par le faible rayon ionique de LiCl et son humidité relative de déliquescence faible, la structure de la zéolithe modifiée et sa capacité d'adsorption d'eau à fort taux d'humidité sont grandement modifiées.

Dans le cas d'une zéolithe sous forme de poudre (13X(p)) l'incorporation de  $\text{CaCl}_2$  modifie l'environnement des composants de la zéolithe ( $\text{Al}^{3+}$  et contre-ion  $\text{Na}^+$ ) et améliore les capacités de stockage à fort taux d'humidité relative par suite d'une meilleure incorporation du sel et une meilleure diffusion de la vapeur d'eau.

La porosité des zéolithes est fortement impactée par le dépôt de sel. La surface spécifique et le volume poreux des matrices hôtes diminuent après incorporation de sel, ce qui s'explique par un blocage de l'accès de la porosité par le sel. A ce stade de l'étude, une pénétration du sel à l'intérieur de la porosité ainsi qu'un élargissement d'une partie des micropores avec l'ajout de sel ne peuvent pas être exclus. Ce blocage de la porosité, qui engendre une diminution de l'apport de la zéolithe hôte dans les capacités de stockage du composite ainsi qu'une réduction de la capacité d'hydratation du sel due à des problèmes de diffusion, explique une diminution des capacités de stockage en eau et en chaleur pour les composites. Cette étude a permis de mettre en évidence que les performances globales des zéolithes 13X(b), 13X(p) et LiX(b) imprégnées par environ 5 %massique de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  et LiCl ont été réduites et ne s'avèrent pas optimales pour le stockage thermo-chimique de la chaleur. En revanche, les zéolithes seules se révèlent être des candidats très prometteurs pour une application de chauffage d'habitable de camion.

## **Chapitre VI**

### **Autres matériaux impliqués dans le projet ANR STOCK-CAR**

Deux autres séries de matériaux ont été étudiées dans le projet STOCK-CAR : des matériaux à base de zéolithes mises en forme et des matériaux composites à base de  $\text{CaCl}_2$  incorporé dans une matrice hybride organique/inorganique (Silice et PEG).

## I. Matériaux à base de zéolithes mises en forme

Une série de matériaux à base de zéolithes mises en forme de cylindre a été étudiée en collaboration avec le Dr. Jean-Christophe Hornez (LMCPA, Valenciennes).

### I.1. Formation et caractérisation des matériaux

#### *Préparation des matériaux*

Les zéolithes 13X et NaY sous forme de poudre proviennent d'Alfa Aesar. Les sels hygroscopiques  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ont été achetés chez Sigma Aldrich. La formation des structures cylindriques à base de zéolithes a été réalisée au LMCPA par stéréolithographie et frittage. Cette technique permet de maintenir une surface spécifique élevée, une manipulation facile de la structure et une résistance aux vibrations. La mise en forme a été réalisée en présence d'une résine (60 %massique), de 20%massique de NaX et 20 %massique de NaY. Un frittage à 750 °C pendant 3h a été réalisé afin d'éliminer la résine et de former les canaux. Une structure cylindrique d'environ 2 mm de diamètre, et environ 1 cm de long, possédant des canaux latéraux et un canal central a été obtenue (figure 1).



**Figure 1** : photographie avec échelle du cylindre zéolithique

La structure zéolithique cylindrique a été utilisée comme matrice poreuse pour la formation de composites, synthétisés par imprégnation humide avec du  $\text{CaCl}_2$  ou du  $\text{MgSO}_4$ . La structure est déshydratée à 250 °C toute une nuit, la quantité de sel déposée est déterminée en fonction de la masse déshydratée. 15 %massique de sel sont pesés et dissous dans environ 20 mL d'eau distillée. La solution saline est ajoutée à la structure. Après déshydratation à 70 °C pendant 4 h suivie d'une nuit à 250 °C, les quantités de sel déposées sont déterminées par pesée et résumées dans le tableau 1 ci-dessous :

**Tableau 1** : échantillons à base de zéolithes mises en forme

Matériau	%massique de $\text{CaCl}_2$	%massique de $\text{MgSO}_4$
13X/NaY(cyl)	-	-
13X/NaY(cyl)@15Ca	14.7	-
13X/NaY(cyl)@15Mg	-	15.4



### *Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (TG-DSC)*

L'analyse TG-DSC a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les zéolithes étudiées dans la publication III. Celles-ci sont rappelées brièvement. Les matériaux ont été étudiés avec un analyseur TG-DSC SENSYS couplé à un générateur d'humidité WETSYS (SETARAM). Le flux d'air à l'intérieur du four est de 20 mL min<sup>-1</sup>, avec une température du bain du générateur d'humidité et de la ligne de transfert de 40 °C. Une structure cylindrique d'environ 25 mg est placée dans le creuset échantillon, avec un saphir dans le creuset référence.

Les matériaux ont été analysés pendant 2 cycles successifs d'hydratation et de déshydratation :

**Déshydratation 1 :** utilisée comme étape de prétraitement.

- Sous flux d'air sec, 20 min à 25 °C puis rampe de température de 25 à 300 °C, 3 h à 300 °C et descente à 25 °C à 2 °C min<sup>-1</sup>.

Cette étape permet d'obtenir des échantillons dans le même état d'hydratation initial avant la première hydratation.

**Hydratation 1 :**

- Sous flux d'air humide à 30 % d'humidité relative, à 25 °C pendant 16 h

**Déshydratation 2 :**

- à 300 °C (même procédure que la première déshydratation)

**Hydratation 2 :**

- 16 h à 25 °C (même procédure que la première hydratation).

Avant l'analyse, un blanc a été réalisé dans les mêmes conditions avec un saphir dans le creuset référence et dans le creuset échantillon, afin d'avoir un meilleur équilibrage des masses entre les creusets. Les capacités de stockage de chaleur ont été déterminées pour l'hydratation et la déshydratation du deuxième cycle.

La capacité de stockage d'eau a été déterminée avec l'équation 1 :

$$SC H_2O = \frac{(M_{hyd} - M_{deshyd})}{M_{deshyd}} \quad (1)$$

$M_{hyd}$  représente la masse du matériau à la fin de l'étape d'hydratation et  $M_{deshyd}$  est la masse du matériau à la fin de l'étape de déshydratation.

## **I.2. Résultats et discussion**

La capacité de stockage en eau et les enthalpies d'hydratation et de déshydratations (en kJ kg<sup>-1</sup> et en kJ mol<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O) sont présentées dans le tableau 2.

**Tableau 2** : capacités de stockage des matériaux mis en forme

Matériau	SC H <sub>2</sub> O (cycle 1) <sup>a</sup> (kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> )	SC H <sub>2</sub> O (cycle 2) <sup>b</sup> (kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{déshyd}}$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{déshyd}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)	$\Delta H_{\text{hydratation}}$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{hydratation}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O)
13X/NaY(cyl)	0,07	0,07	503	126.1	233	58,4
13X/NaY(cyl)@15 Ca	0,10	0,10	616	107.3	313	57,5
13X/NaY(cyl)@15 Mg	0,10	0,10	483	84.8	339	59,1

<sup>a</sup>Capacité de stockage en eau lors du premier cycle, déterminée avec l'équation 1. <sup>b</sup> Capacité de stockage en eau lors du second cycle, déterminée avec l'équation 2.

Ces matériaux composites présentent une grande réversibilité de leurs *capacités de stockage en eau*. Cependant les enthalpies de déshydratation des matériaux en kJ kg<sup>-1</sup> sont jusqu'à 2,16 fois supérieures aux enthalpies d'hydratation. Les *capacités de stockage de chaleur* de cette série de matériaux ne sont donc pas réversibles. Les chaleurs d'hydratation en kJ mol<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O de ces matériaux sont du même ordre de grandeur que celles des zéolithes rapportées dans le chapitre V. Ces chaleurs sont caractéristiques de la force d'interaction entre le matériau et l'eau. De ce fait, les enthalpies de déshydratation ne semblent pas logiques.

La structure cylindrique seule présente des capacités de stockage en eau et en chaleur (kJ kg<sup>-1</sup>) relativement faibles par rapport à celles obtenues pour la zéolithe 13X sous forme de bille (0,28 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> et 1007 kJ kg<sup>-1</sup>, respectivement). Ceci peut s'expliquer par une détérioration de la structure pendant le frittage à 750 °C. Une perte de la porosité (diminution du volume poreux et de la surface spécifique) pourrait expliquer ce résultat. Une augmentation relativement faible de l'enthalpie d'hydratation (kJ kg<sup>-1</sup>) a été obtenue après dépôt de 15 %massique de CaCl<sub>2</sub> et de MgSO<sub>4</sub>. Un bouchage des micropores de la matrice par le sel, engendrant une diminution de la participation du matériau hôte dans les capacités de stockage du composite, déjà observé pour les zéolithes 13X et LiX, peut expliquer cette augmentation relativement faible.

## II. Matériaux composites silice/PEG@CaCl<sub>2</sub>

Des matériaux composites composés d'une matrice hybride organique/inorganique (silice - polyéthylène glycol (PEG)) et de CaCl<sub>2</sub>, ont été étudiés en collaboration avec nos partenaires du LMI (Dr. Laurence Bois) et du LOCIE (Dr. Elise Bérut et Dr. Nolwenn Le Pierrès) dans cette partie.

### II.1. Formation et caractérisation des matériaux

#### *Préparation des matériaux*

Les matériaux ont été synthétisés par la Dr. Laurence Bois, au LMI à Villeurbanne. Le tétraéthoxysilane (Si(OEt)<sub>4</sub>), CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ainsi que HCl (37 %massique) proviennent d'Aldrich. Le polyéthylène glycol 600 est issu de Merck. Une stratégie de synthèse en deux étapes a été utilisée : (i) utilisation du PEG pour complexer le CaCl<sub>2</sub> et (2) synthèse du composite par méthode sol-gel pour fixer le sel dans la matrice de silice. Pour cela, 1,6 ou 2,4 g de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ainsi que du PEG-600 et sont dissous dans une solution d'HCL à 3,7 %massique. 4 g de Si(OEt)<sub>4</sub> sont ajoutés et la solution formée est mise sous

agitation pendant 2 h. Le solide formé est chauffé pendant 24 h à 50 °C, formant un gel. Une évaporation lente est par la suite réalisée à 60 °C pendant 24 h suivis d'une seconde à 100 °C pendant 24 h. Des monolithes de plusieurs millimètres sont obtenus. Les matériaux composites sont appelés Si/PEG@XCa, X représente le %massique de CaCl<sub>2</sub>, déterminé par analyse chimique.

#### *Analyse chimique*

La quantité de CaCl<sub>2</sub> dans les composites a été déterminée par spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-OES), avec un spectromètre ACTIVA de Horiba JOBIN YVON. Les échantillons sont dissous dans un mélange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de HNO<sub>3</sub> à 300 °C. La précision de ces analyses est estimée à ± 2 %. L'analyse chimique a été réalisée sur les échantillons frais ainsi que sur les échantillons après utilisation dans le réacteur du LOCIE.

#### *Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (TG-DSC)*

Comme précédemment les matériaux ont été étudiés avec un analyseur TG-DSC SENSYS couplé à un générateur d'humidité WETSYS (SETARAM). Le flux d'air à l'intérieur du four est de 20 mL min<sup>-1</sup>, avec une température du bain du générateur d'humidité et de la ligne de transfert de 40 °C. Environ 10 mg de solide sont placés dans le creuset échantillon, avec un saphir dans le creuset référence. La procédure d'analyse pour l'étude des propriétés de stockage comprend les étapes suivantes :

**Déshydratation 1 :** utilisée comme étape de prétraitement.

- Sous flux d'air sec, 20 min à 30 °C puis rampe de température de 30 à 130 °C à 4 °C min<sup>-1</sup>, 3h34 à 130 °C et redescende à 25 °C à 2 °C min<sup>-1</sup>.

Cette étape permet d'obtenir des échantillons dans le même état d'hydratation initial avant la première hydratation.

**Hydratation 1 :**

- Sous flux d'air humide à 42 % d'humidité relative, à 30 °C pendant 48 h

**Déshydratation 2 :**

- à 300 °C (même procédure que la première déshydratation)

Avant l'analyse, un blanc a été réalisé dans les mêmes conditions avec un saphir dans le creuset référence et un dans le creuset échantillon. La procédure d'analyse par TG-DSC a été choisie en accord avec nos partenaires du LOCIE. En effet, en parallèle de l'étude par TG-DSC à IRCELYON, les propriétés de stockage des matériaux composites ont été analysées dans un réacteur à plus grande échelle au LOCIE. Les dimensions du réacteur (46mm de diamètre), ainsi que l'utilisation d'un humidificateur à bulle et d'un appareil de chauffage permettent d'étudier les propriétés de stockage de 56,2 ± 4.0 g de matériaux dans un système ouvert. Une hydratation à 42 %HR à 30 °C et une température de charge de 130 °C pendant 4 h ont été utilisées car elles sont proches des conditions d'application. Afin de pouvoir comparer les études, des conditions similaires ont été choisies pour les analyses TG-DSC à IRCELYON. Notre étude a été réalisée sur les échantillons frais ainsi que sur les matériaux après utilisation dans le réacteur du LOCIE.

## II.2. Résultats et discussion

Les quantités de sel des matériaux ainsi que les capacités de stockage en eau ( $\text{kgH}_2\text{O kg}^{-1}$ ), les enthalpies d'hydratation et déshydratation ( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) sont présentées dans le tableau 3.

**Tableau 3** : capacités de stockage des matériaux silice/PEG@CaCl<sub>2</sub>

Matériau	%massique de CaCl <sub>2</sub>	SC H <sub>2</sub> O <sup>a</sup> (kgH <sub>2</sub> O kg <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{déshydratation}}$ (kJ kg <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{hydratation}}$ (kJ kg <sup>-1</sup> )
Si/PEG@42Ca	42	0,58	1389	1608
Si/PEG@42Ca après réacteur	33	0,42	1116	1118
Si/PEG@32Ca	32	0,42	1010	1019
Si/PEG@32Ca après réacteur	31	0,39	993	1040

<sup>a</sup>Déterminé avec l'équation (1).

Le matériau composite Si/PEG avec 42 %massique présente une chaleur d'hydratation largement supérieure à celle obtenue pendant la déshydratation. La grande quantité de sel déposée ainsi que les 48 h d'hydratation à 42 % d'humidité relative peuvent engendrer la fusion du CaCl<sub>2</sub>, suivi d'une absorption de l'eau dans la solution saline, augmentant l'enthalpie d'hydratation. De ce fait, la chaleur de déshydratation est préférentiellement prise en considération pour l'évaluation de la capacité de stockage de chaleur du matériau Si/PEG@42Ca. Une déliquescence du sel permettant la sortie d'une partie de la solution saline des pores de la structure, suivie d'une agglomération du CaCl<sub>2</sub>, explique les capacités de stockage en eau et en chaleur inférieures du matériau Si/PEG@42Ca après utilisation dans le réacteur du LOCIE. La déliquescence du sel est un inconvénient important pour l'utilisation de ce matériau (stabilité limitée des capacités de stockage au cyclage, corrosion). Cependant, ce matériau présente des capacités de stockage/libération de chaleur réversible ce qui laisse supposer une stabilisation du sel après plusieurs cycles.

Une quantité de sel inférieure dans le composite Si/PEG@32Ca engendre des capacités de stockage en eau et en chaleur inférieures à celles du composite Si/PEG@42Ca. Une grande réversibilité des chaleurs d'hydratation et de déshydratation a été obtenue montrant la stabilisation du sel par la matrice Silice/PEG. Un écart plus important entre les chaleurs d'hydratation et de déshydratation a été obtenu pour le composite Si/PEG@32Ca après utilisation dans le réacteur. Malgré la stabilisation du sel dans la matrice hôte, la liquéfaction d'une partie du CaCl<sub>2</sub> ne peut pas être exclue lors de l'utilisation dans le réacteur par nos partenaires du LOCIE.

Ces travaux en partenariat avec le LOCIE et le LMCPA, sont actuellement en cours de progression et s'achèveront en juin 2023 avec la fin de l'ANR.

## **Conclusions générales et perspectives**

L'objectif de ce travail de recherche était d'étudier les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés de matériaux pour le stockage thermo-chimique de la chaleur.

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1 a mis en évidence la grande variété des matériaux utilisés dans les systèmes de stockage. Les matériaux composites comprenant une matrice poreuse imprégnée par un sel hygroscopique suscitent un intérêt particulier.

En collaboration avec nos partenaires du projet, ce travail de recherche a permis de développer et/ou d'étudier les capacités de stockage de matériaux connus mais également de nouveaux matériaux.

La sélection de la matrice poreuse est l'étape la plus importante pour le développement de matériaux composites. En collaboration avec nos partenaires du LMI, notre choix s'est tout d'abord porté sur une matrice poreuse possédant des propriétés prometteuses pour le développement de matériaux de stockage (grande capacité de stockage, facilement disponible via un procédé vert) : le fumarate d'aluminium. Par la suite, compte tenu des résultats obtenus, une optimisation de la matrice hôte a été réalisée. Une matrice hybride fumarate d'aluminium/alumine a été développée. Afin d'avoir une meilleure compréhension des caractéristiques et des propriétés de cette nouvelle matrice hôte, des composites à base d'alumine ont également été étudiés. Un troisième type de matériau synthétisé au LMI a été étudié, basé sur une matrice hybride organique/inorganique (silice/PEG) capable d'encapsuler du  $\text{CaCl}_2$ . Les propriétés de stockage de ces matériaux, pouvant être synthétisés à plus grande échelle, ont été étudiées avant et après utilisation dans le réacteur de nos partenaires du LOCIE.

Dans le but d'améliorer les capacités de stockage de matériaux disponibles à grande échelle possédant des propriétés intéressantes (hydrophilie, grande capacité de stockage d'eau et de chaleur) des zéolithes commerciales (13X, LiX) sous forme de billes et de poudre ont été sélectionnées et étudiées. Une structure zéolithique hybride (50 : 50 %massique de NaX et NaY) cylindrique a par ailleurs été développée par nos partenaires du LMCPA et étudiée dans ce travail.

Trois sels hygroscopiques ont été sélectionnés et utilisés pour former les composites :  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  et LiBr. Ces sels présentent l'avantage de pouvoir stocker de l'eau à température ambiante, la relarguer lorsqu'ils sont chauffés en fournissant une grande quantité de chaleur. Dans une optique de développement de matériaux de stockage, ils sont facilement disponibles à faible coût.

Les propriétés physico-chimiques de la matrice hôte et des composites ont été analysées par isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$ , diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, analyse chimique et par RMN MAS. Une attention particulière a été apportée à la compréhension des procédés d'hydratation et de déshydratation.

Par la suite les propriétés ciblées des matériaux de stockage (capacités de stockage, stabilité, cinétique) ont été déterminées et analysées. Les principales conclusions de ce travail sont présentées ci-dessous.

### *Influence des caractéristiques physico-chimiques de la matrice poreuse*

Des matrices poreuses très différentes du point de vue de la structure et des propriétés physico-chimiques ont été étudiées. Nous avons mis en évidence l'impact du choix de la matrice hôte sur les capacités de stockage des composites.

L'imprégnation des matrices fumarate d'aluminium, fumarate d'aluminium / alumine et alumine permet d'améliorer leur capacité de stockage en eau et en chaleur.

Une multiplication par des facteurs 6,8 et 5,2 des capacités de stockage de chaleur et d'eau respectivement a même été obtenue pour l'alumine imprégnée par 61 % massique de  $\text{CaCl}_2$ .

Cette observation n'est pas généralisable à toutes les matrices hôtes, en particulier pour les zéolithes. L'imprégnation des zéolithes microporeuses par une faible quantité de sel diminue les capacités de stockage de la matrice hôte. Ceci a été expliqué par un bouchage des pores de la zéolithe par le sel entraînant une perte d'accessibilité de la zéolithe et une limitation diffusionnelle des molécules d'eau à

travers le matériau. Ce blocage des pores par le sel explique également la faible augmentation des capacités de stockage en eau et en chaleur de la structure zéolithique cylindrique après imprégnation par environ 15 %massique de sel.

Une hydratation facilitée par diffusion de l'eau à travers un matériau pulvérulent a montré l'effet de la mise en forme de la matrice hôte sur les propriétés des matériaux composites.

Par ailleurs, ce travail a permis de mettre en évidence que les caractéristiques physico-chimiques (surface spécifique, volume poreux, hydrophilicité) de la matrice ont un impact relativement limité dans la cinétique d'hydratation des composites.

La constante de vitesse de l'hydratation de Al est 10 et 4 fois supérieure à celle des matrices AF et AF/Al respectivement. Après dépôt de sel (22-25%) les constantes de vitesse des composites ne sont plus éloignées que d'un facteur 1,5. En augmentant la quantité de sel, celles-ci deviennent relativement semblables.

La stabilité hydrothermale et des capacités de stockage des matrices hôtes a été mise en évidence. Les matrices hôtes étudiées ne se détériorent pas dans les conditions d'analyse en système ouvert à 30 % d'humidité relative (AF, AF/Al, Al, Si/PEG) ni après 800 h en environnement fermé saturé en eau (zéolithes).

Les capacités de stockage d'eau et de chaleur après 5 cycles d'hydratation/déshydratation du fumarate d'aluminium restent stables. La stabilité des propriétés de stockage a également été mise en évidence pour les zéolithes après 800h en environnement fermé saturé en eau.

#### *Impact de la nature et de la quantité de sel*

L'influence de la nature du sel a été étudiée dans le cas de matrices zéolithiques microporeuses, pour une quantité de sel déposé relativement faible (environ 5 % en masse). Nous avons pu mettre en évidence l'impact significatif de LiCl sur les caractéristiques physico-chimiques et en particulier sur les capacités de stockage d'eau en environnement fermé. Les quantités d'eau sorbées par les composites 13X(b)@Li et LiX(b)@Li augmente significativement à partir d'une humidité relative de 0,76 et 0,73 respectivement, déterminées par isothermes d'adsorption d'eau. Dans le cas des analyses TG-DSC réalisées en environnement ouvert à 30 % d'humidité relative, aucune influence de la nature du sel déposé sur les capacités de stockage d'eau et de chaleur n'a été observée.

Dans ce travail, nous avons pu mettre en évidence une augmentation graduelle des capacités de stockage en eau et en chaleur en fonction de la quantité de sel du composite. Plus la quantité de sel déposée est importante, plus les performances des matrices hôtes pour le stockage thermo-chimique sont grandes. Également, les capacités de stockage d'eau augmentent de façon concomitante avec les capacités de stockage de chaleur. Nous avons mis en évidence le caractère prédominant de la quantité de sel sur les performances de stockage de matériaux composites.

Après imprégnation des zéolithes microporeuses et du fumarate d'aluminium microporeux, on remarque une diminution de la surface spécifique et du volume poreux. Contrairement aux composites à base de zéolithes, les matériaux composites AF + CaCl<sub>2</sub> présentent des capacités de stockage de chaleur et d'eau supérieures à celles du support. Cependant il faut noter que le dépôt de sel se fait principalement sur la surface. Il reste difficile à ce stade de l'étude de quantifier la quantité de sel optimale à déposer pour chaque matrice.

Dans l'optique de développer des systèmes de stockage thermo-chimique, les cinétiques de charge et de décharge sont des facteurs primordiaux. Le dépôt de sel ainsi que la quantité déposée à un effet important sur les cinétiques d'hydratation et de déshydratation des composites.

Nous avons montré que l'incorporation de sel réduit la cinétique de déshydratation. L'énergie d'activation de l'étape de déshydratation de la matrice augmente après ajout de 58 %massique de sel sur le fumarate d'aluminium (estimée par application des méthodes d'Ozawa et de Kissinger). Ceci a été expliqué par une interaction plus forte entre le sel et l'eau qu'entre la matrice hôte et l'eau.

Le caractère hygroscopique du sel peut permettre d'augmenter l'affinité de la surface du composite pour l'eau, conduisant à une amélioration de la cinétique de sorption d'eau du composite par rapport à la matrice hôte. Ceci a été obtenu après imprégnation du fumarate d'aluminium par 25, 37 et 58 %massique de sel ainsi que pour les composites AF/Al imprégnés par 23 et 32 %massique de sel, contrairement aux autres composites, notamment ceux à base d'alumine.

Nous avons également montré que l'incorporation de sel peut augmenter la résistance à la diffusion de l'eau dans les composites, réduisant ainsi la cinétique d'hydratation.

Une diminution progressive de la constante de vitesse d'hydratation en augmentant la quantité de sel a été obtenue pour les composites AF, AF/Al et Al. L'augmentation de la quantité de sel diminue la porosité des composites, par remplissage et/ou bouchage des pores et aussi par dépôt de sel dans l'espace inter-particulaire. Une diminution de la porosité conjuguée à une augmentation de la quantité de sel dans le composite entraîne une limitation de la diffusion de la vapeur d'eau à travers le matériau.

La stabilité hydrothermale et des propriétés de stockage est également un facteur primordial pour les matériaux de stockage thermo-chimique de la chaleur.

Les analyses TG-DSC ont mis en évidence la stabilité des composites étudiés dans les conditions d'analyse de 30 à 42 % d'humidité relative avec une température de décharge de 130 à 300 °C. Cela permet aux composites étudiés d'être utilisables dans les principales applications des systèmes de stockage thermique de l'énergie (chauffage/climatisation de bâtiments, habitacles, procédés industriels) La stabilité des capacités de stockage des composites AF, AF/Al et Al a été mise en évidence dans les conditions d'analyse de cette étude, *en environnement ouvert*. Ceci peut être expliqué par une stabilisation du sel par les matrices poreuses et également pas une limitation du taux d'hydratation du sel, qui n'atteint pas les 6 moles d'eau de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pour les composites AF, AF/Al et Al. La déliquescence du sel et le phénomène de lessivage sont donc limités ce qui permet de préserver la stabilité des capacités de stockage des composites. Dans le cas des matériaux composites basés sur la matrice hôte silice/PEG, l'encapsulation de 42 %massique de sel semble conduire à une déliquescence du sel dans les conditions d'analyse par TG-DSC, contrairement au composite avec 32 %massique de sel.

L'étude de la capacité de stockage en eau des matériaux composites *en environnement fermé* (isotherme d'adsorption/désorption d'eau à 25 °C) nous a permis de conclure que pour des humidités relatives supérieures à 30 %, la stabilité des composites est remise en question.

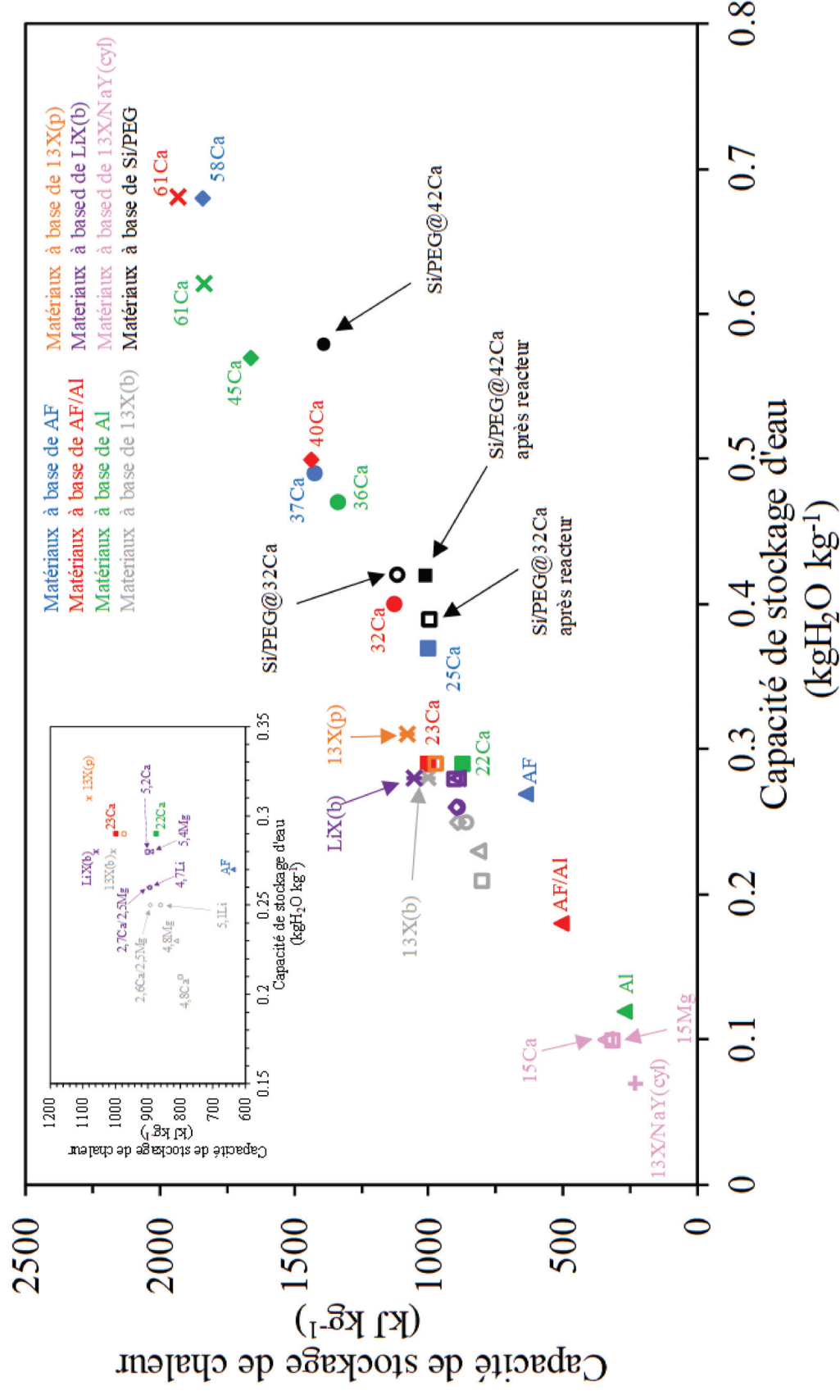
Dans ce cas nous avons montré que le  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est formé à partir de 30% d'humidité relative. En augmentant le taux d'humidité, la déliquescence du sel implique la formation d'une solution saline responsable d'une augmentation exponentielle de la capacité de stockage d'eau. La déliquescence du sel engendre une agglomération du sel et un phénomène de lessivage facilité, ce qui réduit les capacités de stockage des composites. Une augmentation des capacités de stockage a été obtenue pour les composites à base de AF et AF/Al au dessus d'un taux d'humidité de 30%. Cette augmentation, d'autant plus importante avec la quantité de sel déposé, est due à une absorption d'eau dans la solution saline de  $\text{CaCl}_2$  formée après déliquescence du sel.

Une déliquescence du sel ainsi qu'une sortie de la porosité dans le cas du composite 13X(b)@Ca après 800 h en environnement fermé saturé en eau explique une amélioration des capacités de stockage du composite par comparaison avec le 13X(b)@Ca frais.



### *Comparaison des matériaux étudiés*

Afin de comparer les propriétés de stockage des matériaux étudiés, la capacité de stockage de chaleur (en  $\text{kJ kg}^{-1}$ ) en fonction de la quantité de stockage d'eau (en  $\text{kgH}_2\text{O kg}^{-1}$ ) est représentée sur la figure 26



**Légende :** les matériaux composites sont désignés par « YX », avec Y : %massique de sel et X = Ca pour CaCl<sub>2</sub>, Mg pour MgSO<sub>4</sub> et Li pour LiCl  
**Figure 26 :** performances de stockage des matériaux étudiés.

Ce diagramme a permis de confirmer que les zéolithes sont des candidats intéressants pour être utilisés en tant que matériaux de stockage dans des systèmes de stockage thermo-chimique. Ils présentent des capacités de stockage élevées (entre 0.28 et 0.31 kgH<sub>2</sub>O kg<sup>-1</sup> et entre 1007 et 1080 kJ kg<sup>-1</sup>), qui surpassent en chaleur les matrices hôtes étudiées ainsi que les matériaux composites 22Ca-Al et 25Ca-AF. Il faudrait entre 67 et 72 kg de zéolithe pour atteindre les 20 kWh imposés par le cahier des charges, ce qui est en accord avec la masse maximale de matériau à stocker dans la cabine de camion. Les zéolithes ont une cinétique d'hydratation rapide, due à leur hydrophilicité et à leur charpente cristalline et rigide avec également une excellente stabilité hydrothermale ce qui leur permet de garder des capacités de stockage stable après un grand nombre de cycles.

Cependant, l'incorporation de sel dans les zéolithes microporeuses diminue ses performances de stockage. Une hydratation à plus grand taux d'humidité permettrait d'améliorer les capacités de stockage d'eau et de chaleur des composites mais réduirait considérablement la stabilité.

Comme le montre la figure 26, les matrices hôtes imprégnées par 58, 61 et 61 % de sel sont intéressantes d'un point des capacités de stockage (jusqu'à 1938 kJ kg<sup>-1</sup>, correspondant à une quantité de matériau de 37 kg environ, nécessaires pour atteindre les 20 kWh requis). Néanmoins, ces composites présentent une quantité importante d'agglomérats de sel en surface, ce qui réduit la cinétique d'hydratation et peut poser des problèmes de corrosion. La stabilité de ces composites en environnement fermé semble également limitée. Parmi les matériaux étudiés dans ce travail, les composites composés de AF, AF/Al et Al imprégnés par respectivement 37, 32, 36 sont les plus prometteurs. L'absence de sel en surface du matériau et dans l'espace inter-particulaire permet une diffusion facilitée de la vapeur d'eau à travers le matériau et limite la corrosion. En particulier, le composite 32Ca-AF/Al présente le meilleur compromis pour atteindre de grandes capacités de stockage d'eau et de chaleur, une cinétique de sorption d'eau élevée ainsi qu'une bonne stabilité.

A l'issue de ce travail, plusieurs perspectives de travail restent à explorer.

La première serait d'étudier en détail l'influence des conditions d'analyse TG-DSC (taux d'humidité, débit, température d'hydratation) sur les propriétés des matériaux étudiés. Travailler sur de plus grandes quantités permettrait d'analyser le composite après 2 cycles d'hydratation et de déshydratation (DRX, MEB) et d'améliorer notre compréhension et nos connaissances des matériaux composites étudiés.

Une modification des matrices hôtes étudiées peut également être envisagée. Nous pouvons penser par exemple à une fonctionnalisation du ligand du fumarate d'aluminium par des groupements hydrophiles (SO<sub>3</sub>H, NH<sub>2</sub>) ou hydrophobes (NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>). L'impact de ces groupements sur les capacités de stockage des composites ainsi que sur les cinétiques d'hydratation et de déshydratation pourra être aussi étudiée. Pour l'étude des zéolithes, l'interrogation concernant l'impact de la nature du liant et de sa quantité dans sur les capacités de stockage reste importante. Nous pourrions envisager d'étudier une zéolithe mise en forme sans liant afin d'améliorer les capacités de stockage ainsi que la cinétique d'hydratation tout en gardant sa facilité d'utilisation pour des systèmes à grande échelle. Un échange des cations compensateurs Li<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup> par d'autres cations tels que Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>, toujours dans un but d'amélioration des capacités de stockage, peut également être envisagé.

Le développement de nouveaux matériaux composites peut être considéré. L'utilisation d'une matrice hôte mésoporeuse (une silice par exemple) permettrait de limiter la présence de sel en surface tout en gardant les capacités de stockage principalement dûes à la quantité de sel.

Enfin, une étude structurale et texturale approfondie des matériaux Si/PEG et 13X/NaY(cyl) peut être envisagée afin d'avoir une meilleure compréhension des premiers résultats calorimétriques obtenus. Une modification du support ainsi que de la nature et des quantités de sel déposé peut également être envisagée.

## Résumé

---

### Stockage thermochimique de la chaleur dans des matériaux composites pour des applications nomades

Une réduction drastique de la consommation d'énergies fossiles, l'utilisation d'énergies propres et renouvelables ainsi que la valorisation des énergies perdues sont des enjeux majeurs afin de limiter le réchauffement climatique. L'importante proportion d'énergie perdue dans les moteurs thermiques et électriques et la périodicité des énergies renouvelables incitent au développement de technologies de stockage de l'énergie. Dans cette optique, de nombreuses recherches sont menées sur le développement de systèmes de stockage thermique de l'énergie. En particulier, le stockage thermochimique de la chaleur, basé sur une réaction réversible de sorption/désorption d'eau le plus souvent, présente le meilleur potentiel de stockage d'énergie. La phase de charge (désorption) permet de stocker l'énergie, qui est relarguée pendant la phase de décharge (sorption).

L'objectif de ce travail est l'étude des performances de stockage d'énergie par voie thermochimique de nouveaux matériaux dans un but d'amélioration des capacités de stockage. Pour cela, les matériaux ont été analysés durant des cycles successifs d'hydratation et de déshydratation par TG-DSC couplé à un générateur d'humidité. De nombreuses techniques de caractérisation (DRX, RMN, ICP-OES, MET, isothermes de N<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O) ont été utilisées afin de comprendre l'influence des propriétés physico-chimiques sur les propriétés intéressantes (capacités de stockage en eau et en chaleur, cinétique, stabilité, cyclabilité) des matériaux sélectionnés et développés. Les matériaux composites, formés d'une matrice poreuse imprégnée par un sel hygroscopique permettant d'améliorer les capacités de stockage des deux constituants, s'avèrent prometteurs. Une première partie de ce travail a été d'utiliser différentes matrices poreuses (fumarate d'aluminium, fumarate d'aluminium / alumine, alumine, silice/PEG) imprégnées par des quantités de CaCl<sub>2</sub> allant de 22 à 61 %massique. Nous avons déterminé le caractère prédominant du sel déposé sur les performances des matériaux composites. Une augmentation graduelle des capacités de stockage en fonction de la quantité de sel déposé a été obtenue. La stabilité hydrothermale et des capacités de stockage de ces composites a été mise en évidence. Cependant, une quantité de CaCl<sub>2</sub> déposée trop importante peut conduire à un dépôt du sel en surface du matériau, réduisant la cinétique d'hydratation et augmentant le caractère corrosif du composite.

L'étude de matériaux pouvant être utilisés dans des systèmes à grande échelle a également été réalisée. Des zéolithes avec différentes mises en forme (13X en billes et en poudre, LiX en billes, 13X/NaY sous forme cylindrique) ont été imprégnées par des quantités plus faibles de sels (de 5 à 15 %massique de CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> ou LiCl). Cette étude a permis de mettre en évidence (i) l'influence de la mise en forme de la matrice hôte (ii) l'effet de la présence de liant et (iii) l'influence du sel sur les propriétés des composites. Malgré la présence de sel, une diminution (ou une très faible augmentation) des capacités de stockage des composites par rapport aux zéolithes seules a été obtenue. Ceci a été expliqué par un blocage des pores par le sel, engendrant une diminution de l'apport de la matrice hôte dans les capacités de stockage du composite.

Malgré la difficulté d'amélioration des capacités de stockage, les zéolithes s'avèrent être une solution intéressante pour les systèmes de stockage thermochimique de la chaleur. En effet, la disponibilité, l'excellente stabilité des capacités de stockage au cyclage et de grandes capacités de stockage en eau et en chaleur en font des candidats prometteurs. L'absence de sel en surface, une diffusion facilitée de la vapeur d'eau et de bonnes capacités de stockage font également des composites formés de AF, AF/Al et Al imprégnés par respectivement 37,36 et 32 %massique de CaCl<sub>2</sub> des candidats intéressants.

## Abstract

---

### Thermochemical heat storage in composite materials for mobile applications

A drastic reduction in the consumption of fossil fuels, the use of clean and renewable energies as well as the recovery of lost energies are major challenges in order to limit the global warming. The large proportion of energy lost of thermal and electric engines and the periodicity of renewable energies encourage to the development of energy storage technologies. In this way, many researches are being carried out on the development of thermal energy storage systems. Particularly, the thermochemical heat storage, based on a reversible water sorption/desorption reaction, usually, has the best energy storage potential. The charging phase (desorption) stores energy, which is released during the discharging phase (sorption).

The objective of this work was to study the energy storage performances of new materials via a thermochemical process with the aim of improving storage capacities. For this, materials were analyzed during successive cycles of hydration and dehydration by TG-DSC (SENSYS EVO) coupled to a humidity generator (WETSYS). Numerous characterization techniques (XRD, NMR, ICP-OES, TEM, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O isotherms) have been used to understand the influence of physico-chemical characteristics on the interest properties (water and heat storage capacities, kinetics, stability, cyclability) of selected and developed materials. Composite materials, based on a porous matrix impregnated by a hygroscopic salt, allowing the improvement of storage capacities of the two constituents, are promising. The first part of this work was to use different porous matrices (aluminium fumarate, aluminium fumarate/alumina, alumina, silica/PEG) impregnated by CaCl<sub>2</sub> ranging from 22 to 61 wt%. We have determined the predominant effect of the deposited salt on the performances of the composites materials. The hydrothermal and storage capacities stability of these composites have been highlighted. However, large amount of CaCl<sub>2</sub> deposited can lead to salt deposition on material surface, thus reducing the hydration kinetics and increasing the corrosive nature of the composite.

The study of materials that can be used in large-scale systems has also been carried out. Zeolites with different shapes (13X in bead and powder, LiX in bead, 13X/NaY in cylindrical form) were impregnated with smaller quantities of salts (from 5 to 15 wt% of CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> or LiCl). This study highlighted (i) the influence of the shaping of the host matrix (ii) the effect of the presence of binder and (iii) the influence of salt on the properties of the composites. Despite the presence of salt, a reduction (or a very slight increase) in the storage capacities of the composites compared to the zeolites alone was obtained. This was explained by a pore blocking of the composites by salt, decreasing the contribution of the host matrix in the composite storage capacities.

Despite the complexity of improving their storage properties, zeolites are a promising solution for thermochemical heat storage systems. Indeed, the availability, the excellent stability of the cycling storage performances and the large water and heat storage capacities make them promising candidates. The lack of salt on the surface, a facilitated diffusion of water vapor and good storage capacities also make composites formed of AF, AF/Al and Al impregnated by respectively 37, 36 and 32 wt% of CaCl<sub>2</sub> promising materials.